

PÕLEVAINETE OMADUSED

Andres Talvari

Õppevahend on koostatud kõrgkooli õpikute alusel ja mõeldud kasutamiseks SKA Päästekolledži rakenduskõrgharidusõppe päästeteenistuse erialal õppeaines "Põlemiskeemia ja tulekahju dünaamika": Õppevahend on kasutatav ka tulekahjude analüüsi ja riskianalüüsi valdkondades.

Õppevahend on kasulik ka Päästekooli õpilastele ja päästeteenistuse spetsialistidele.

© Sisekaitseakadeemia 2009

Sisekaitseakadeemia
Kase 61, 12012, Tallinn
märts 2009

SISUKORD

| | |
|---|--------|
| 1.SISSEJUHATUS.Üldandmed põlemisest. _____ | lk 3 |
| 1.1. Põlemiskeemia. _____ | lk 5 |
| 1.2. Soojuslikud muutused keemilistes reaktsioonides. _____ | lk 5 |
| 1.3. Keemilise reaktsiooni kiirus. _____ | lk10 |
| 1.4.Termokeemia aine.Termokeemilised võrrandid. Siseenergia ja entalpia. _____ | lk 15 |
| 1.5.Termokeemia seadused. _____ | lk 18 |
| 1.6. Soojusmahtuvus, põlemissoojus ja põlemistemperatuur. _____ | lk 19 |
| 1.7. Põlemine ja keemiliste reaktsioonide energaetika. _____ | lk 20 |
| 1.8.Ainete põlemine _____ | lk 23 |
| 1.9. Ainete käitumine kuumutamisel. _____ | lk 27 |
| 1.10 Põlemissoojus. _____ | lk 32 |
| 1.11. Põlemissaadused.Suits. _____ | lk 36 |
| 1.12. Õhu kulu põlemisprotsessil. _____ | lk 40 |
| 1.13. Põlemissaaduste saagis. _____ | lk 44 |
| 1.14. Põlemise temperatuur. _____ | lk 48 |
| 1.15. Laminaarne difusioonileek. _____ | lk 52 |
| 1.16. Turbulentne leek. _____ | lk 58 |
| 1.17. Leegi kiirus. _____ | lk 59 |
| 1.18. Ionisatsioon leegis. _____ | lk 62 |
| 2. PÕLEVAINETE SÜTTIMINE _____ | lk 63 |
| 2.1. Oksüdatsiooni ülihapendi teooria. _____ | lk 63 |
| 2.2. Soojuslik isesüttimine. _____ | lk 66 |
| 2.3. Isesüttimise temperatuur. _____ | lk 70 |
| 2.4. Induktsiooniperiood. _____ | lk 82 |
| 2.5. Ahelsüttimine. _____ | lk 83 |
| 2.6. Ainete süttimistemperatuuri arvutamine. _____ | lk 85 |
| 3.AINETE ISESÜTTIMINE _____ | lk 88 |
| 3.1. Isekuumenemine ja isesüttimine. _____ | lk 88 |
| 3.2.Õlide ja rasvade kuumenemine. _____ | lk 90 |
| 3.3. Raudsulfidide kuumenemine. _____ | lk 93 |
| 3.4. Kaevandatud süte isesüttimine. _____ | lk 93 |
| 3.5. Taimse päritoluga saaduste kuumenemine. _____ | lk 95 |
| 3.6. Individuaalsete keemiliste ainete kuumenemine. _____ | lk 96 |
| 4. PÕLEVAINETE SÜÜTAMINE _____ | lk 102 |
| 4.1. Protsessi olemus.Süüteallikad. _____ | lk 102 |
| 4.2. Gaasi- ja auru-õhu segu süttimine kuumast kehast. _____ | lk 102 |
| 4.3. Gaasi- ja auru-õhu segu süttimine sädemest. _____ | lk 102 |
| 4.4. Süttimine kuumadest jugadest. _____ | lk 105 |
| 4.5. Põlevsegude süttimistemperatuur (isesüttimistemperatuur) süütamisel. _____ | lk 107 |
| 5. LEEGI LEVIK GAASI - ÕHU JA AURU - ÕHU SEGUS _____ | lk 111 |
| 5.1. Põlemise normaalkiirus. _____ | lk 111 |
| 5.2. Leegi leviku teooria. _____ | lk 112 |
| 5.3. Põlevsegu leegi leviku normaalkiiruse olenevustegurid. _____ | lk 114 |
| 5.4. Leegi leviku piirid. _____ | lk 117 |
| 6.GAASI-ÕHU JA AURU-ÕHU SEGU SÜTTIMISPIIRID _____ | lk 118 |
| 6.1. Segu süttimise kontsentratsioonipiirid. _____ | lk 118 |
| 6.2. Gaasisegude temperatuur ja rõhk plahvatusel. _____ | lk 123 |
| 6.3. Gaasisegude põlemise üleminek detonatsiooniks. _____ | lk 125 |

| | |
|--|--------|
| 7. VEDELIKE JA GAASIDE PÕLEMISPROTSESS | lk 128 |
| 7.1. Vedelike leekpunkt ja süttimistemperatuur. | lk 128 |
| 7.2. Vedelike süttimine. | lk 132 |
| 7.3. Leegi levimine põleva vedeliku pinnal. | lk 132 |
| 7.4. Süttimise temperatuuripiirid. | lk 134 |
| 7.5. Vedelike difuusne põlemine. | lk 135 |
| 7.6. Vedelike põlemiskiirus. | lk 138 |
| 7.7. Vedeliku kuumenemine sügavuti põlemisprotsessil. | lk 143 |
| 7.8. Naftasaaduste ülekeemine ja väljapursked mahutipõlengul | lk 147 |
| 7.9. Gaaside difuusne põlemine. | lk 149 |
| 8.TAHKETE AINETE PÕLEMINE | lk 152 |
| 8.1.Tahkete ainete (tahkiste) termiline lagunemine. | lk 152 |
| 8.2.Tahkiste süttimine ja põlemine. | lk 154 |
| 8.3.Metallide põlemine. | lk 155 |
| 8.4. Tahkiste põlemiskiirus. | lk 156 |
| 8.5. Aerosoolid, aerogeelid ja pulbrid. | lk 159 |
| 8.6. Tolmu isesüttimistemperatuur. | lk 160 |
| 8.7. Tolmu-õhu segu süttimiskontsentratsiooni piirid. | lk 161 |
| 8.8. Tolmu-õhu segu leegi levimiskiirus. | lk 165 |
| 9. PÕLEMISE VAJALIKUD TINGIMUSED JA REZIIMID | lk 168 |
| 9.1.Põlemiseks vajalikud tingimused. | lk 168 |
| 9.2.Põlengute klassifikatsioon. | lk 170 |
| 9.3. Põlemisrežiimid. | lk 170 |
| 9.4.Põlengu iseloomulikud tegurid. | lk 171 |
| 9.5. Põlengu teke. | lk 172 |
| 9.6.Ruumipõlengu staadiumid. | lk 173 |
| 9.7. Tule levimine väljapoole ruumi | lk 177 |
| 9.8 Soojuse ülekanne | lk 178 |
| 9.9 Suitsu tekkimine ja liikumine põlengul | lk 182 |
| Kasutatud kirjandus | lk 189 |
| Lisa | lk 196 |

1.SISSEJUHATUS: Üldandmed põlemisest

Sobiv on alustada tule osatähtsuse tunnustamisest kogu maailma ajaloos, alustades eelajaloolisest ajast kuni tänapäevani.

Vastavalt kaasaegse geoloogia arusaamadele on Maakera pidevalt formeerunud ligikaudu vähemalt 3.6 miljoni aasta jooksul. Maakera varases ajaloos ei mänginud tuli ilmselt olulist osa. Kuid aja möödudes omandas meie planeet hapnikku sisaldava atmosfääri, mis oli tõenäoliselt sarnane sellele, mis on kaasajal. Hapnik tekkis taimedest, peamiselt vetikatest, fotosünteesi tulemusena. Alles siis, kui atmosfäärihapnikku oli juba küllaldaselt, hakkas tuli end looduses ilmutama. See toimus mitmel viisil. Näiteks, vulkaanidest paiskunud kuuma sulalaavana, mis tekitas põlenguid, ning äikesetormidest tekitatud välkudena, mis tekitasid teisi põlenguid.

Selleks ajaks, kui Maale ilmusid inimesetaolised olendid, tõenäoliselt 4 kuni 8 miljonit aastat tagasi, toimusid Maal juba aeg-ajalt tulekahjud. Ürgaja inimesed vaatlesid tõenäoliselt selliste põlengute majesteetlikkust ja purustusjõudu, kuid see on asi mille üle võime vaid teoretiseerida.

Tsivilisatsiooni arenedes arenesid ka inimtõu varased liikmed. Kõigepealt omandati tule süütamise suhteliselt lihtsad meetodid, mis ei toonud veel kaasa looduse valitsemist; sädemete tekitamiseks löödi teineteise vastu kive või hõõruti avauste vastu puupulki, kuni puu hõõrdumisest süttis. Hiljem, aja möödudes õppisid meie varased eellased tuld kasutama soojuse saamiseks, toidu valmistamiseks, relvade ja tööriistade tegemiseks, metsloomade eemale peletamiseks ja valguse saamiseks.

Vanadel aegadel peeti tuld pühaks ja võimsaks jõuks, mida sageli kardeti, austati ja jumaldati. Kui draakoneid ärritati, siis uskumuse kohaselt purskasid nad tuld; arvati, et päike on suur tulekera; ning peaaegu kõik varased kultuurid seostasid üleloomuliku jõu tulega. Vanad kreeklased näiteks uskusid, et Prometheus varastas tule taevast ning tõi selle Maa peale. Seda sündmust kujutab Rubensi 1600 ndate aastate alguse kuulus maal. Selle halva teo eest seoti Prometheus kaljude külge, kusjuures raisakotkas nokkis ta maksa seni, kuni mõni surelik nõustuks surema tema asemel.

Eelnevast väga erinevalt ei tajutud ka kuni umbes 500.aastani e.m.a., kui kreeka filosoof Empedokles määratles selle kui ühe põhikoostisaine, millest kõik materjalid on tehtud. Empedokles jälgis hoolega puud, kui see põles, märgates, et seejuures tekivad suits ja leegid. Empedokles märkas ka veeauru kondensatsiooni. Kui puu oli täielikult põlenud, märkas ta, et tuhk oli ainus tahke jääk. Ta järeldas, et seega puit pidi koosnema neljast põhielemendist; maast (tuhk), tulest, õhust ja veest. Empedokles üldistas need vaatlused, määratledes need neli elementi kõikide materjalide koostisosadeks.

See seisukoht, et tuli on kõikide materjalide koostisosa, oli aktsepteeritud kuni 1700 ndate aastate alguseni. Siis esitasid kaks saksa teadlast, Becker ja Stahl, materjalide loomust puudutava alternatiivse teooria. See teooria oli seotud ka põlemisprotsessiga. Nende teadlaste vaadete kohaselt sisaldasid põlevad materjalid põhikomponenti nimega flogiston, mis põhjustas põlemist ning vabanes materjalidest põlemisel. Peale põlemise ilmutamise polnud tülil endal erilist rolli selles flogistoniteoorias.

See oli nii seni, kuni 1774.aastal prantsuse keemik Antoine Laurent Lavoisier uuris uuesti põlemise loomust ja esitas meile uue arusaamise sellest, kuidas materjalid põlevad. Lavoisier oli üks esimesi teadlasi, kes tunnistas hapniku tähtsust põlemisprotsessis. Ta märkis, et kui materjal põleb, siis põleva materjali koostisosad ühinevad hapnikuga; so materjal tegelikult ei kao ega hävine, vaid ta omandab uue kuju. Tänu oma fundamentaalsetele põlemiskatsetele teenis Lavoisier ära austuse ja juhtpositsiooni 1700`ndate aastate teadlaste hulgas. Isegi tänapäeval aitab Lavoisier poolt avastatud teaduslik informatsioon kontrollida põlemist ning kasutada seda oma huvides.

Kontroll tule üle on etendanud tähtsat osa tsivilisatsiooni arengus ja põhjalikult mõjutanud teaduse ja tehnoloogia arengut. Tänapäeval on tuli ikkagi jäänud peamiseks soojuse, kõrgete temperatuuride ning ka jõu allikaks. Süsteemid, mis kasutavad tuld, on nüüd tsiviliseeritud maailma põhiosades tavalised asjad; Bunseni põleti leegid, kaarleegid, tööstuslikud ning elamutes kasutatavad küttekehad, sisepõlemismootorid, reaktiivmootorid, raketid ning mitmed keemiliselt erinevad põlemissüsteemid, mis kasutavad tahkeid, vedelaid ning gaasilisi kütuseid.

Tuli on olnud aga ka üks meie vihasemaid vaenlasi. Tabel 1.1 illustreerib, kuidas kahjutules on kaotatud arvukalt inimesi. Esimene registreeritud hirmus tulekahju toimus Roomas 64.aastal p.Kr. Imperaator Nero valitsemisajal. Ajalugu jutustab, et Nero oli üldtuntult kuri ja paheline; andnud käsu Rooma maha-põletamiseks, nautis ta ise vaatepilti. Kaasaja kõige tuntum tulekahju Ameerika Ühendriikides on arvatavasti kurikuulus Chicago 1871.aasta tulekahju, mille tõenäoliselt põhjustas Mrs.O`Leary lehm, kes lükkas ümber laterna. Seda laastavat tulekahju mälestatakse iga aasta oktoobris kahjutule preventsiiooni nädala tegevuse kaudu, mis kuulutatakse igal aastal välja USA-s ja Kanadas.

Esimene tuletõrjetaktika, ämbribrigadid, töötati välja palju varem, Ameerika esimesel koloniaalperioodil. Varased asukad andsid vett edasi ämbritega veekogust põlengukohani ja tagasi. Need inimesed olid tõenäoliselt Ameerika esimesed vabatahtlikud tuletõrjujad; kuid esimesed teadaolevad organiseeritud tuletõrje regulaarrühmad organiseeris Benjamin Franklin 1736.aastal. Esimene munitsipaal-tuletõrjeosakond moodustati Bostonis 1679.aastal, kuid enamuse Ameerika linna jätkas vabatahtliku tuletõrjeteenistuse kasutamist 1900 ndate aastate alguseni.

Alates 1950 ndatest aastatest on muutunud ka tule leviku kontrolli moodused. Industriaalühiskonnana kasutame regulaarselt naftat, plastmasse, lõhkeaineid ja raketikütust. Kui põlengusse on haaranud nimetatud materjalid, pole meil mingit lootust kontrollida tule levikut ilma spetsiaalset tuletõrjetaktikat omamata. Selliste taktikate puhul kasutatakse mõnikord ka teisi tulekustutusvahendeid peale vee, näiteks süsihappegaasi, haloonagente ning „alkoholi“ ja „proteiini“ vahtusid.

Kaasajal on potsentsiaalsete tuleohutusprobleemide lahendamiseks kindlates situatsioonides vajalikud arhitektide, teadlaste, inseneride, põlengutehnoloogide, tuletõrjujate, transpordiametnike jt. ühendatud jõupingutused. Selliste jõupingutuste tulemusena on kehtima pandud vastavad koodid ja seadused ohutuse tagamiseks. Moodsates kõrghoonetes on näiteks nüüd nõutud tulekindlate materjalide kasutamine, automaatspinklerisüsteemide installeerimine ja ligipääsetavate varuväljapääsude ehitamine. Selliste tehniliste ressursside kombinatsioon on aidanud säästa elusid ning varandust rohkem, kui kunagi varem.

See ei tähenda, et kõik tuleohutuse probleemid on lahendatud. Õige on just vastupidi! Isegi tule olemus antud süsteemis pole päris selge. Enamgi, pole ka efektiivseid taktikaid võitluseks tulega kõigi võimalikult ettetulevate olukordade jaoks. Kuid tulekontrolli ja ohutuse paranemist inimkonna hüvanguks võib siiski loota vaid juhul, kui jätkatakse teaduslike ning eksperimentaalsete andmete kasutamist.

Tabel.1.1. Mõned katastroofilised põlengud

| Aasta | Koht | Surmajuhtumite arv |
|-------|--|--------------------|
| 64 | Rooma | Teadmata |
| 1666 | London | Tuhanded |
| 1871 | Pesthigo (Wisconsin) (metsatulekahjud) | 1152 |
| 1871 | Chicago | 250 |
| 1892 | St.Johns, Newfaoundland | 600 |
| 1903 | Chicago (Iroquoisi teater) | 600 |
| 1904 | New Yorki sadam (aurikutulekahju) | 1021 |
| 1906 | San Francisco | 452 |
| 1922 | Izmir (Smürna) , Türgi | 1000 |
| 1929 | Cleveland, Ohio (haigla) | 124 |
| 1942 | Boston, Massaschisetts (Cocount Grove ööklubi) | 492 |
| 1949 | Chungking, (Hiina) | 1700 |
| 1956 | Marcinelle, Belgia (söekaevanduse põleng) | 262 |
| 1963 | Fitchville, Ohio (erahaigla) | 63 |
| 1965 | Salt Lake City, Utah (727 lennuõnnetus) | 43 |
| 1970 | Marietta, Ohio (Harmer House erahaigla) | 22 |
| 1972 | Sunshine Mine kaevandusõnnetus | 92 |
| 1973 | Manni saare kuurort | 50 |
| 1987 | San Juan, Puerto Rico (Du Pont Plaza hotel) | 97 |

1.1 Põlemiskeemia

(ka termokeemia või keemiline termodünaamika, kui füüsikalise keemia osa)

Põlemine on keemiline protsess, mille puhul kehtivad keemia seadused, kuid see protsess on seotud selliste füüsikaliste nähtustega nagu veeldumine, aurustumine, gaasistumine, õhu hapniku ja põlemissaaduste difusioon põlemistsooni ja tsoonist väljas. Nagu iga keemiline protsess, toimub põlemine teatud kiirusega. Selleks, et reageeriks kaks molekuli, peavad nad olema teatud energeetilisel tasemel ja nad peavad sattuma üksteise mõjusfääri, st üksteisega füüsiliselt kontakteeruma. Põlemine on eksotermiline reaktsioon, mis viib reaktsiooni plahvatuslikule kiirendumisele, sest temperatuuri tõusuga 10 kraadi võrra suureneb reaktsiooni kiirus 2-4 korda (van't Hoffi seadus). Põlemine on paljude elementaarprotsesside summa. Põlemisprotsessile on iseloomulikud tasakaaluseisundid, mis kõrgetel temperatuuridel on nihutatud tekkinud põlemisproduktide lagunemise suunas. Seega leiab kõrgetel temperatuuridel aset mõningal määral veeauru ja süsihappegaasi dissotsiatsioon.



Peale soojuse tekivad põlemisel täieliku ja mittetäieliku põlemise saadused ja olenevalt põlemise lähtematerjalist mitmesugused keemilised ühendid. Üldnimetusena kasutatav „suits“ kui põlemissaadus on gaaside ja aerosoolide segu. Põlemisprotsessil tekkivatest ainetest on paljud tugeva toksilise toimega, kutsudes esile kuni surmaga lõppevaid mürgitusi.

Põlemine saab toimuda vaid kindlatel tingimustel. Põlemiseks on vajalikud põlevaine, hapnik õhu näol ja süüteallikas, millega tekitatakse vajalik temperatuur põlevmaterjali isesüttimiseks, sest põlemise tekkeks peab põlevmaterjal olema kuumutatud vastava põlevaine isesüttimistemperatuurini. Selliseks soojuseallikaks võib olla leek, säde, kuum keha või soojust eraldav (eksotermiline) keemiline reaktsioon, mehaaniline töö, nagu hõõrdumine, löök, surve. Põlemise tsoonis toimub nn statsionaarne süttimine põlemisel vabaneva soojuse arvel. Põlemise vajalikuks eeltingimuseks on põlevmaterjali ja õhu sobiv kvantitatiivne vahekord. See nõue kehtib nii gaasistuvate kui ka gaasistumata põlevate materjalide korral.

Põlevaineid esineb kõigis võimalikes agregaatolekutes. Tahked põlevained võivad käituda erinevalt, kas auruda-gaasistuda otseselt tahkest olekust (puit, turvas, kivisüsi) või auruda-gaasistuda, minnes üle vedela agregaatoleku. Kolmas liik põlevaid tahkeid aineid ei sula ega lagune, vaid põlevad hõõgudes. Siia kuuluvad koks, antratsiit, puidusüsi jne. Seega enamik tahkeid ja praktiliselt kõik vedelad põlevad materjalid aurustuvad-gaasistuvad, segunevad õhuga ja moodustavad põleva segu. Analooogsed segud tekkivad vedelike pihustamisel peenete piiskadena õhku ning peenefraktsioonilise tahke aine ja õhu segunedes. Kui tekib põlevmaterjali ja õhu segu, siis kujutab see suurt plahvatus- või tuleohtu. Seda laadi segud võivad süttida juba väikese võimsusega süüteallikast, elektrist või mehaanilisest löögist tekkinud sädemest. Põlevauru või -gaasi ja õhu segu tuleohtlikkus sõltub selles segus oleva põlevaine kontsentratsioonist. Kõikidel gaasi faasis olevatel põlevainete ja õhu segudel on nende tuleohtlikkuse alumine piir, so põlevaine minimaalse sisalduse ja ülemise ehk maksimaalse sisalduse läved. Need on gaasi faasis olevatele ainetele iseloomulikud suurused, mis muutuvad vaid erinevatel rõhkudel või erineva soojusmahtuvusega inertsete gaaside toimetel.

Tahked ja gaasilised ained aurustuvad või gaasistuvad kindlatel temperatuuridel ja võivad moodustada õhuga süttimisohklikke segusid. Madalaimat temperatuuri, millel vastav segu põlevvedeliku või tahke aine kohal moodustub ja süüteallikast vaid hetkeks süttib, nimetatakse selle aine leektäpiks. Peale leektäpi eristatakse veel seda madalaimat temperatuuri, mille puhul põleva tahke või vedela põleva materjali kohal olevad gaasid süttivad ja põlevad vähemalt 5 sekundit. Seda temperatuuri nimetatakse süttimistemperatuuriks. Süttimise temperatuur on tavaliselt mõne kraadi võrra kõrgem kui leektäpp.

1.2. Soojuslikud muutused keemilistes reaktsioonides

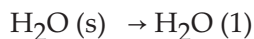
Keemiline termodünaamika (põlemiskeemia, termokeemia) uurib erinevate energiavormide vastastikuseid üleminekuid keemilistes ja füüsikalistes protsessides.



Keemilise reaktsiooni võrrandit, mille puhul on märgitud reaktsiooni soojusefekt, nimetatakse termokeemiliseks. Soojuslike muutuste uurimisega tegelebki termokeemia.

Konstantsel rõhul toimuvates protsessides eralduvat või neelduvat soojushulka kirjeldatakse soojussisalduse e. entalpia mõistega.

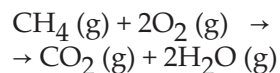
Entalpia muutus protsessis (ΔH) võrdub protsessis (reaktsioonis) neelduva või eralduva soojushulgaga. Kui protsessis eralduv energiat nimetatakse seda eksotermiliseks protsessiks ($\Delta H < 0$). Kui energiat tuleb süsteemi juurde anda on tegemist endotermilise protsessiga ($\Delta H > 0$).

1 mooli jää sulamisel

$$\Delta H = +6,01 \text{ kJ}$$

(+märki tavaliselt ei kirjutata)

SÜSTEEMI ENTALPIA KASVAB

1 mooli metaani põlemisel

$$\Delta H = -890,4 \text{ kJ}$$

SÜSTEEMI ENTALPIA VÄHENEV

Entalpia muut mingis protsessis võrdub saaduste ja lähteainete entalpiate vahega:

$$\Delta H = \sum H \text{ (saadused)} - \sum H \text{ (lähteained)}$$

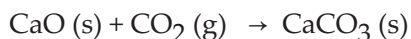
Reeglid

► Entalpia muut antakse tavaliselt reaktsioonivõrrandis esimesel korral seisva lähtetaine ühe mooli kohta.
 $2\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O (g)}$ $\Delta H = -292 \text{ kJ /mol}$

kogu reaktsioonile:

$$\Delta H = -584 \text{ kJ}$$

► Vastassuunaliste protsesside entalpiate muudud on võrdsed, aga vastasmärgilised.



$$\Delta H = -177,5 \text{ kJ (ekso)}$$



$$\Delta H = +177,5 \text{ kJ (endo)}$$

► Termokeemilistes võrrandites näidatakse alati ära ainete agregaatolek: (s, l, g inglise keeles), (t, v, g eesti keeles)

► Ainete entalpiad ja seega ka reaktsioonide entalpiate muudud ΔH sõltuvad temperatuurist.

► Soojusefekti, mis esineb lihtaine moodustumisel lihtainetest standardtingimustes

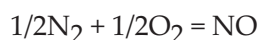
($P = 0,101 \text{ MPa}$; $T = 298 \text{ K}$) nimetatakse lihtaine tekkesoojuseks.

► Lihtainete tekkesoojused võrduvad nulliga.

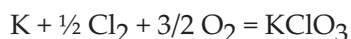
► Ühendi standardne tekkeentalpia ($\Delta H_f^0, 298$) on võrdne energia muuduga antud ühendi tekkimisel lihtainetest standardtingimustel (st kindlatel kokkuleppelistel välistingimustel, milleks on temperatuur $t = 25^\circ\text{C}$ ehk 298 K ja rõhk $P = 0,101 \text{ MPa} / 1 \text{ atm}$).

Näiteks:

Ühendite NO ja KClO_3 standardsed tekkeentalpiad on defineeritud vastavalt reaktsioonivõrranditele



$$\Delta H_f^0, 298 = 90,37 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_f^0, 298 = -391,20 \text{ kJ}$$

NB! Standardtingimuste juures püsivate lihtainete C (grafiit), $\text{Br}_2 \text{ (l)}$, Al (s) , $\text{O}_2 \text{ (g)}$, $\text{H}_2 \text{ (g)}$ standardised tekkeentalpiad loetakse võrdseks nulliga (seega on tegemist suhtelise skaalaga).

ΔH_f^0 , 298 väärtused on toodud vastavates käsiraamatutes.

► Reaktsiooni standardne entalpia e. soojusefekt (ΔH^0) on entalpia muut reaktsiooni läbiviimisel standardtingimustel.

Leidmiseks tuleb lahutada reaktsioonisaaduste standardsete tekkeentalpiaate summast lähteainete standardsete tekkeentalpiaate summa.

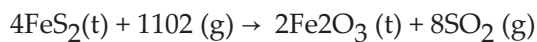
$$\Delta H^0 = \sum v_i \Delta H_f^0 \text{ (produktid)} - \sum v_i \Delta H_f^0 \text{ (lähteained)}$$

Üldkujul reaktsioonile



$$\Delta H^0 = [c \cdot \Delta H_f^0 \text{ (C)} + d \cdot \Delta H_f^0 \text{ (D)}] - [a \cdot \Delta H_f^0 \text{ (A)} + b \cdot \Delta H_f^0 \text{ (B)}]$$

Näide



$$\begin{aligned} \Delta H_f^0 \text{ (FeS}_2) &= -177,4 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_f^0 \text{ (O}_2) &= 0 \text{ kJ/mol (lihtaine!)} \\ \Delta H_f^0 \text{ (Fe}_2\text{O}_3) &= -822,2 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_f^0 \text{ (SO}_2) &= -296,9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

reaktsiooni soojusefekt ΔH^0 on:

$$\Delta H^0 = [2 \cdot (-822,2) + 8 \cdot (-296,9)] - [4 \cdot (-177,4) + 11 \cdot 0] = -3310 \text{ kJ} \quad (\text{ekso, } \Delta H < 0)$$

► Orgaaniliste ainete puhul kasutatakse põlemissoojuse mõistet, sest orgaaniliste ainete tekkimist lihtainetest ei saa realiseerida ning tekkesoojused seega vaid puhtteoreetilised suurused.

► Aine põlemissoojuseks nimetatakse 1 mooli aine täielikul põlemisel vabanevat soojushulka. Täieliku põlemise produktideks on mittepõlevad ained – CO_2 , H_2O , N_2 ja SO_2 (C ühineb O_2 -ga $\rightarrow \text{CO}_2$; $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; lämmastik eraldub N_2 -na ja S $\rightarrow \text{SO}_2$)

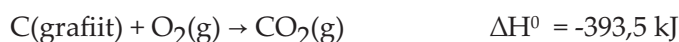


Hessi seadus

► Soojusefekt, olles võrdne reaktsioonisaaduste ja lähteainete entalpiaate erinevusega, ei sõltu reaktsiooni tegeliku toimumise viisist ega vaheetappidest.

► Reaktsiooni soojusefekt ei sõltu sellest, kas reaktsioon kulgeb ühes astmes või läbi mitme vaheastme. Reaktsiooni soojusefekt sõltub ainult süsteemi alg-ja lõppolekust.

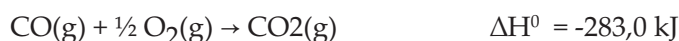
Näiteks soojusefekt reaktsioonile



Kui saame aga grafiidist enne süsinikoksiidi:



ja põletame CO seejärel edasi süsinikdioksiidiks:



On summaarne eralduv soojushulk ikka $-110,5 + (-283,0) = -393,5 \text{ kJ}$

Termodünaamika I seadus

► Muutus süsteemi energias, mis kaasneb süsteemi üleminekuga algolekust lõppolekusse on määratud ainult alg-ja lõppolekuga, ega sõltu üleminekuteest.
Isoleeritud süsteemi energia on konstantne suurus.

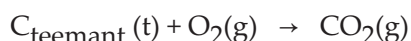
vesi → jää

vesi → aur → jää

Keemilise protsessi suund, entroopia

Spontaansed (iseeneselikult kulgevad) protsessid

Paljud keemilised reaktsioonid kulgevad spontaanselt vaid ühes suunas:



Neid protsesse saab küll pöörata, kuid selleks peab tegema tööd.

Isoleeritud süsteemis kulgeb protsess spontaanselt kui suureneb süsteemi korrapäratus.

Igas spontaanses protsessis peab süsteemi ja seda ümbritseva keskkonna korrapäratus suurenema.

Süsteemi korrapäratuse mõõduks on entroopia [S, J / (K • mol)].

Erinevalt entalpiast on entroopia otseselt eksperimentaalselt määratav suurus, seega puudub vajadus suhtelise skaala järele.

Termodünaamika II seadus

► Igas spontaanses protsessis peab süsteemi ja ümbritseva keskkonna summaarne entroopia kasvama.

Järeldus:

Universumi entroopia kasvab!

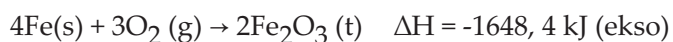
$$\Delta S_{\text{universum}} = \Delta S_{\text{süsteem}} + \Delta S_{\text{keskkond}} > 0$$

puu → põlemine → CO₂ + soojus (hajub universumis)

Entroopia muutus reaktsioonides.

Standardne entroopia muut

$$\Delta S^0 = \sum v_i S^0(\text{produktid}) - \sum v_i S^0(\text{lähteained})$$



$$S^0(\text{Fe}) = 27,3 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$S^0(\text{O}_2) = 205,0 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$S^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 87,4 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

Ja entroopia muut kogu reaktsioonis:

$$\Delta S^0 = 2 \cdot 87,4 - [4 \cdot 27,3 + 3 \cdot 205,0] = -549,4 \text{ J/K} < 0 !!$$

Süsteemi (antud reaktsiooni) entroopia seega kahaneb ($\Delta S < 0$), üldine (summaarne) entroopia aga vastavalt termodünaamika II seadusele ilmselt kasvab (eksotermiline protsess – soojus hajub ümbritsevasse keskkonda).

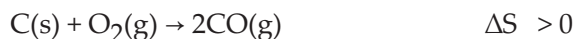
ENTROOPIA KASV $\Delta S > 0$

Sulamise, aurustumise, lahustumise, temperatuuri tõstmine (intensiivistub osakeste liikumine), reakt-

siooonid, kus gaasiliste ainete hulk (maht, moolide arv) kasvab.

ENTROOPIA KAHANEMINE $\Delta S < 0$

Veeldumine, tahkestumine, gaasiliste ainete mahu vähenemine:



KRITEERIUM SPONTAANSUSE HINDAMISEKS

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \Delta G - \text{Gibbsi vabaenergia muut}$$

Protsess on spontaanne kui $\Delta G < 0$

Paljudes reaktsioonides $\Delta H \gg T \cdot \Delta S$ seega $\Delta G \sim \Delta H$. See seletab seda, miks just paljud eksotermilised protsessid on spontaansed.

Kuid leidub ka spontaanseid endotermilisi protsesse – juhul kui nende entroopia kasv on soojusefektist suurem.

On võimalikud nelja tüüpi protsessid:

| Tüüp | ? H. | ? S | ? G | Spontaansus |
|------|------|-----|---|-------------|
| 1 | - | + | < 0 alati | jah |
| 2 | - | - | < 0 madalal t^0 -il > 0 kõrgel t^0 -il | jah ei |
| 3 | + | + | > 0 madalal t^0 -il < 0 kõrgel t^0 -il | ei jah |
| 4 | + | - | > 0 alati | ei |

$\Delta G < 0$ – spontaanne reaktsioon

$\Delta G > 0$ – spontaanne on vastassuunaline reaktsioon

$\Delta G = 0$ – tasakaaluolek

Pöörduvad protsessid on 2 ja 3, pöördumatu 1.

ΔG^0 leidmine.

Gibbsi vaba energia muut protsessis (reaktsioonis) leitakse entalpia muudu ja entroopia muudu kaudu:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{produktid}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{lähteained})$$

$$\Delta S^0 = \sum \Delta S^0 (\text{produktid}) - \sum \Delta S^0 (\text{lähteained})$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

Kuid on olemas ka tabelleid standardse vaba tekkeenergiaga ΔG_f^0 väärtusega. Sel juhul analoogiliselt entalpia ja entroopiaga:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \Delta G_f^0 \text{ prod} - \sum v_i \Delta G_f^0 \text{ lähte}$$

$\Delta G \ll 0$ ei tähenda veel, et reaktsioon toimub kiiresti! ΔG arvestab ainult alg- ja lõppolekut (kas protsess on võimalik), mitte aga seda kuidas tegelikult toimub (kineetika, kemism).

1.3. Keemilise reaktsiooni kiirus ja tasakaal

Reaktsiooni kiirus

Praktiliselt ei kulge ükski keemiline reaktsioon silmapilkselt. Ka tänapäeval kasutatava ühe kiiremini laguneva lõhkeaine heksogeeni plahvatamise kiirus on ligi 9000 m/s. Seega vajavad kõik keemilised reaktsioonid oma toimumiseks aega.

Keemilise reaktsiooni käigus leiab aset aine koostisosade suhtelise sisalduse, kontsentratsiooni muutus. Lähteainete kontsentratsioon väheneb ja tekkivate uute ainete kontsentratsioon suureneb.

Keemilise reaktsiooni kiiruse all mõistetaksegi reageerivate ainete sisalduse või ainehulga muutust ajaühikus ja selle kulgemise kiiruste spekter on väga lai.

Näiteks raua roostetamine (oksüdeerumine) võib toimuda aastaid, kuid õhu ja põleva gaasisegu plahvatus vaid sekundi murdosa jooksul. Kui reageerivad ained on kõik ühes ja samas agregaatolekus, siis tekib homogeenne reaktsioon. Homogeense reaktsiooni kiiruse all mõistetakse aine hulga reageerimist mahuühikus ajaühiku jooksul, so kontsentratsiooni muutus ajaühikus. Kui reageerivad ained on erinevates agregaatolekutes, siis on tegemist heterogeense reaktsiooniga ja heterogeense reaktsiooni kiiruse all mõistetakse aine hulga reageerimist pinnaühiku kohta.

Tavaliselt võtab keemilisest reaktsioonist osa üks või mitu ainet. Kui reaktsioonist võtavad osa ainult üht liiki aatomid või molekulid, siis nimetatakse seda reaktsiooni monomolekulaarseks, kui kaks erinevat aatomit või molekuli, siis bimolekulaarseks, ja kui kolm, siis trimolekulaarseks. Molekulaarsus tähendab seda, et üheaegselt peavad kokku pörkuma kas kaks või kolm aatomit või molekuli. Juba kolmemolekulaarsed reaktsioonid on haruldased, sest enamik mitmemolekulaarseid reaktsioone kulgeb astmete kaupa. Monomolekulaarse reaktsiooni

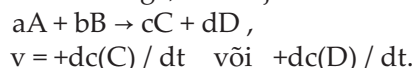


Kiirus avaldub võrrandiga:

$$v = dc/dt = k \times [c]$$

kus v on kontsentratsioonimuutus ajaühikus,
 c kontsentratsioon
 k reaktsiooni kiiruskonstant.

Kui toimub bimolekulaarne reaktsioon, siis saab reaktsiooni kiirust väljendada ühe tekkiva aine kontsentratsiooni muutusega, antud juhul kontsentratsiooni kasvu kiirusena



Reaktsiooni kiirust võib avaldada ka lähteainete kontsentratsiooni vähenemise kiirusega

$$v = -dc(A) / dt \quad \text{või} \quad -dc(B) / dt,$$

kus $c(A)$, $c(B)$ jne on vastavate ainete (A ja B) kontsentratsioonid.

Kui ajaühiku jooksul reageerib $dn(A)$ mooli ainet A, siis vastavalt nende reaktsiooni võrrandist tulenevast reageerimisvahekorrast reageerib selle aja jooksul $dn(B)$ mooli ainet B.

$$dn(B) = b / (a \cdot dn(A)).$$

Kontsentratsioon väljendub moolide ja ruumala jagatisena, seetõttu saame

$$[dn(B) / V] \cdot dt = [b / (a \cdot dn(A)) / V] \cdot dt.$$

Kontsentratsiooni muutus avaldub selle vähenemise ja suurenemise korral vastavalt

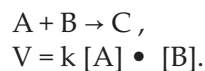
$$-dc(B) / dt = -b / a \cdot dc(A) / dt,$$

$$dc(C) / dt = c/a \cdot dc(A) / dt.$$

Kontsentratsiooni muutus ajaühikus, ükskõik millise reaktsioonist osavõtva aine järgi

$$-1/a \cdot dc(A)/dt = -1/b \cdot dc(B)/dt = 1/c \cdot dc(C)/dt = 1/d \cdot dc(D)/dt.$$

Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub reageerivate ainete kontsentratsioonist ja see avaldub nn massitoime-seadusena. Vastavalt sellele seadusele avaldub reaktsiooni kiirus



Kui toimub reaktsioon, millest võtab osa 2A ja 1B, siis

$$v = k [A] \cdot [A] \cdot [B] = k [A]^2 \cdot [B].$$

Reaktsiooni $mA + nB \rightarrow C$ kiirust saab väljendada vastavalt

$$V = dc(A)/dt = dc(B)/dt = k [A]^m \cdot [B]^n.$$

Keemilise reaktsiooni kiirust mõjutavad tegurid

Reageerivate ainete keemilise muutuse ehk reaktsiooni kiirus sõltub mitmest tegurist.

1.Reageerivate ainete iseloom. Üks ja sama aine või element võib erinevate ainetega reageerida erineva kiirusega. Kui näiteks soolhappega reageerib vask praktiliselt kiirusega 0, siis lämmastikhappega toimub see reaktsioon väga energiliselt. Näiteks ei reageeri Pt praktiliselt õhuhapnikuga, seevastu aga raud oksüdeerub mõõduka kiirusega, valge fosfor aga süttib õhus põlema.

2.Reageerivate ainete kokkupuutepinna suurus. Kui võrrelda tsingitükki ja tsingipulbri reageerimist happega, siis tsingipulbriga toimub see reaktsioon energilisemalt, so kiiremini kui sama massiga tsingitükiga. Sama massiga tsingipulbril on võrreldes tsingitükiga palju suurem pind ja seepärast on ka reaktsiooni kiirus suurem. Seda nähtust kasutatakse laialdaselt keemilises tehnoloogias, kus reageerivad ained eelnevalt peenestatakse, et kiirendada mitmesuguste protsesside kulgu.

3.Ainete kontsentratsiooni mõju. Põlemine puhtas hapnikus toimub võrratult kiiremini kui põlemine õhus, pealegi põlevad puhtas hapnikus ka need ained ja materjalid, mis õhus praktiliselt ei põle. Vask reageerib kontsentreeritud lämmastikhappega tunduvalt energilisemalt kui lahjendatud lämmastikhappega. Mida suurem on aine kontsentratsioon, seda rohkem on osakesi ühes ruumalaühikus ja seda suurem on reageerivate osakeste kokkupõrkumise tõenäosus. Järelikult, mida suurem on reageerivate ainete kontsentratsioon, seda suurem on ka reaktsiooni kiirus. See väljendubki massitoime seaduses.

4.Reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist. Temperatuuri tõusuga keemiliste reaktsioonide kiirused suurenevad. Kui valada vaselaastudele kontsentreeritud väävelhapet, siis tavalisel temperatuuril kulgeb reaktsioon aeglaselt. Soojendades, so temperatuuri tõstes suureneb reaktsiooni kiirus tunduvalt.

Hollandi teadlane van't Hoff selgitas, et temperatuuri tõstmisega 10 kraadi võrra suureneb reaktsiooni kiirus 2-4 korda.

Nagu eelpool vaadeldud, iseloomustab reaktsiooni kiiruskonstant k keemilise reaktsiooni kiirust antud temperatuuril. Et leida keemilise reaktsiooni kiiruse sõltuvust temperatuurist, on küllaldane määrata kiiruskonstandi k temperatuurisõltuvus. Katselisel teel on leitud, et kiiruskonstandi sõltuvus temperatuurist avaldub graafiliselt joonisel 1.1. toodud kujul.



Joonis 1.1 Keemilise reaktsiooni kiiruse olenevus temperatuurist.

On leitud, et kui reaktsiooni kiiruskoefitsient avaldada logaritmina (\lg , \ln) ja absoluutne temperatuur pöördarvuna, saadakse kiiruskonstandi lineaarne sõltuvus $1/T$. Reaktsiooni kiiruskonstandi sõltuvus temperatuurist avaldub:

$$\ln k = -E/RT + k_0$$

Seda võrrandit nimetatakse Arrheniuse võrrandiks ja selle esitas rootsi keemik Arrhenius aastal 1889. Differentsierides selle võrrandi, saame :

$$d \ln k / d T = E/RT^2$$

Ja eksponentsiaalsel kujul,

$$k = k_0 e$$

kus E ja k_0 on empiirilised konstandid,

R universaalne gaasikontant,

T absoluutne temperatuur,

E aktivatsioonenergia

Milline on siis temperatuuri toimetehhanism reaktsiooni kiirusele? Teatavasti muutub gaasilises faasis oleva aine osakeste kokkupõrgete hulk temperatuuri muutudes suhteliselt vähe. Peamiseks kiirust mõjutavaks teguriks on ikka see, et temperatuuri muutusega muutub olulisel määral aktiivsete molekulide arv, sest keemilisele reaktsioonile ei vii mitte iga kokkupõrge, vaid ainult teatud energiatasemel olevate molekulide kokkupõrge viib.

Aktiivsete molekulide teke on endotermiline protsess ja seda energiat, mis kulub molekulide energeetilise taseme tõstmiseks, nimetatakse **aktivatsioonienegiaks**.

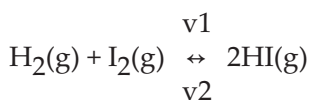
5. Peale ülaltoodud tegurite avaldavad keemilise reaktsiooni kiirusele gaasiliste ainete korral mõju rõhk, lahuste segamine, fotokeemiliste reaktsioonide korral ka valgus ning mitmesuguste katalüsaatorite kasutamine.

Põlemise kiirus sõltub seega põleva materjali, aga peamiselt hapniku difusioonist põlemistsooni ja põlemissaaduste transpordist põlemistsoonist välja.

Hoonetes on põlemise kiiruse hindamine küllaltki ligikaudne, kuna oleneb paljudest parameetritest. Põlemise kiirus põlenguil sõltub samuti faasist, milles põleng toimub. Tule täislahvatuse (*flash over* / pistleegi) korral on põlemine väga kiire, kuid hõõguval põlemisel on protsess küllaltki aeglane. Tulekahju korral väljendatakse põlemiskiirus kas massikao kiirusena (kg/s), soojuse eraldumise kiirusena või ka joonkiiruse, so tulerinde edasiliikumise kiirusena. Üksikute objektide ja esemete, näiteks mööbli põlemise kiirus mõõdetakse vastavates seadmetes kaalu kao järgi ajaühikus.

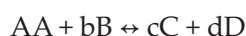
Keemiline tasakaal

Kõik suletud süsteemides toimuvad keemilised reaktsioonid jõuavad tasakaaluolekusse, st olekusse, kus lähteainete ja produktide kontsentratsioonid ajas enam ei muutu.



DÜNAAMILINE TASAKAAL – vastassuunaliste reaktsioonide kiirused võrdsed $v_1 = v_2$.

Tasakaaluolekut kirjeldab matemaatiliselt tasakaalukonstant (K_c), mis üldkujus reaktsioonile



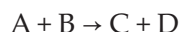
avaldub järgmiselt:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

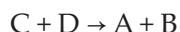
[A] – vastava ühendi molaarne kontsentratsioon. Tasakaaluolekus, mol/dm³.

K_C sõltub vaid t₀-st, mitte kontsentratsioonist.

Keemilised reaktsioonid ei kulge alati lõpuni ühes suunas. Reaktsiooni



korral saadakse ainult kindlatel tingimustel reaktsioonisaadused C ja D. Mõningatel tingimustel on aga võimalik hoopis vastupidine reaktsioon, so



Seega võime praktiliselt alati kirjutada keemilise reaktsiooni võrrandi kahesuunalisena



Kuna keemiline reaktsioon enamikul juhtudel ei kulge praktiliselt lõpuni, siis teatud piiril, so teatud ainete kontsentratsioonil, tekib tasakaal, mis tähendab, et otse- ja pöördreaktsioonide kiirused on võrdsed. Kirjutades vastavalt massitoimeseadusele, otse- ja pöördreaktsioonide kiiruste avaldised, saame:

$$v_1 = k_1[A]^a \cdot [B]^b ; \quad v_2 = k_2[C]^c \cdot [D]^d$$

Tasakaalu korral on otse- ja pöördreaktsioonide kiirused võrdsed ja tasakaalukonstant avaldub otse- ja pöördreaktsioonide kiiruskonstantide suhtena

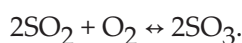
$$K = k_1 / k_2 = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b .$$

Reageerivate ainete omadused määravad reaktsiooni kulgu, enne kui see saavutab tasakaalu. Tüüpiline tasakaalureaktsioon on näiteks äädikhape dissotsiatsioon vesilahuses, kus suurem osa hapest jääb ioniseerimata



Temperatuur võib nihutada reaktsiooni tasakaalu vastavalt kas ekso- või endotermilise reaktsiooni suunas.

Näiteks vääveldioksiidi ja –trioksiidi tasakaal, kus eksotermiline reaktsioon on vääveldioksiidi ja hapniku vaheline reaktsioon trioksiidi tekke suunas. Vastupidi, madalatel temperatuuridel vääveltrioksiid laguneb vääveldioksiidiks ja hapnikuks:



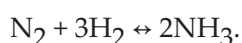
Temperatuuridel < 400°C on tasakaal vääveltrioksiidi tekke, temperatuuridel > 400°C vääveldioksiidi tekke suunas.

Tasakaalureaktsioon on ka raskesti lahustuvate ainete lahustumine. Näiteks pliiikloriid lahustub vees vaid vähesel määral ja tekib tasakaal, kusjuures pliiioonide kontsentratsioon vesilahuses on vaid 7 g/l.



Kui aga suurendada klooriioonide kontsentratsiooni lahuses, lisades 1 l lahusele 20 g NaCl, siis tasakaal nihkub vasakule ja vastavalt tasakaalukonstandi avaldisele väheneb pliiioonide kontsentratsioon kuni 0,3 g/l.

Kui reaktsioonist osavõtvad ained või ka üks neist on gaasilised ained, siis rõhu suurenemise või vähenemisega saame muuta reaktsiooni tasakaalu.



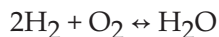
Antud juhul on reaktsiooni lähteainete maht 3 molaarruumala, tekkinud ammoniaagil aga 2 molaarruumala. Sellest lähtuvalt on rõhu tõusuga reaktsiooni tasakaal nihutatud ammoniaagi tekke suunas ja vastupidi.

Eespool toodust järeldub, et reaktsiooni tasakaalu saab muuta temperatuuri, kontsentratsiooni või rõhu muutmisega.

Sellise järelduse formuleeris Le Chatelier' (1850-1936) vastavaks seaduseks, nn Le Chatelier' printsiibiks, mis kõlab järgmiselt:

KUI MINGILE TASAKAALUS OLEVALE SÜSTEEMILE VALDAB TOIMET MINGI TASAKAALU MÕJUTAV VÄLISMÕJU, SIIS NIHKUB TASAKAAL SELLES SUUNAS, ET VÄLISMÕJU TOIMET VÄHENDADA.

Ka põlemine on tasakaaluprotsess, kus kõrgetel temperatuuridel põlemisel tekkivad vesi ja süsihappegaas võivad laguneda lähteaineteks, mis avaldub veeauru ja süsihappegaasi dissotsiatsioonina. Nii täheldatakse kõrgetel temperatuuridel veeauru lagunemist vesinikuks ja hapnikuks, kusjuures protsess ei lähe lõpuni, vaid jääb tasakaaluolekusse. Veeauru lagunemist kõrgel temperatuuril avaldub dissotsiatsiooni – ehk tasakaaluvõrrandina



Dissotsieerunud veeauru hulka väljendatakse massiprotsentides kogu vee hulgast ja seda nimetatakse dissotsiatsiooni astmeks. Kui meil on võetud 2 mooli vett ja vee dissotsiatsiooniaste on a , siis

$$a = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{dis}} / 2,$$

Dissotsieerunud vee hulk, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{dis}} = 2a$

Dissotsieerumata vee hulk $= 2 - 2a = 2(1 - a)$,

$$[\text{O}_2] = a \text{ ja } [\text{H}_2] = 2a$$

Vee termilise dissotsiatsiooni aste on erinevatel temperatuuridel

$$1470^\circ\text{C } a = 0,14\%$$

$$2227^\circ\text{C } a = 4\%$$

$$2512^\circ\text{C } a = 13\%$$

Sama süsihappegaasil

$$1500^\circ\text{C } a = 0,8\%$$

$$2000^\circ\text{C } a = 4\%$$

$$2500^\circ\text{C } a = 19\%$$

$$3500^\circ\text{C } a = 40\%$$

Süsihappegaasi ja veeauru dissotsiatsioon mõjutab keemilise reaktsiooni soojusbilanssi ja järelkult ka põlemistemperatuuri tervikuna.

Põlemisel tekkinud soojus jaguneb

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 - q_4,$$

kus Q on reaktsiooni soojusefekt,

q_1 ümbritsevale keskkonnale antav soojus,

q_2 põlemissaaduste dissotsiatsiooniks kuluv soojus,

q_3 põlemissaaduste soojusmahtuvus,

q_4 lähteainete soojussisaldus

Reaktsioonil (põlemisel) tekkiv soojuse hulk on põleva aine moolide arvu (n), põlemisel tekkivate ainete

molaarse soojusmahtuvuse (c) ja põlemistemperatuuride korrutiste summa

$$Q = \sum [n \cdot c \cdot t].$$

Seega avaldub põlemistemperatuur

$$t = (Q + q_4 - q_1 - q_2) / \sum [n \cdot c].$$

Saadud avaldus lihtsustab kui põlemisprotsess toimub adiabaatilistes tingimustes ja dissotsiatsiooni ei arvestata.

Tavalisel põlemisel küttekoldes, kus temperatuur on vahemikus 1500-1600 °C, on dissotsiatsiooni mõju suhteliselt tühine. Põlengutel temperatuuril ≥ 2000 °C on dissotsiatsiooni mõju arvestatav, seda eriti põlengutel kinnises süsteemis.

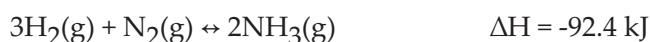
Tasakaalu nihkumine, Le Chatelier' printsiip (1884)

Tingimuste muutmine tasakaalusüsteemis kutsub esile tasakaalu nihkumise suunas, mis paneb süsteemi avaldama vastupanu tekitatud muutustele.

Järeldused:

- Lähteainete kontsentratsiooni suurendamine tasakaalusüsteemis nihutab tasakaalu paremale – produktide tekke suunas, analoogiliselt mõjub produktide kontsentratsiooni vähendamine (saaduste eemaldamine süsteemist)
- Temperatuuri tõstmine nihutab endotermilise reaktsiooni tasakaalu paremale – saaduste tekke suunas, eksotermilise reaktsiooni tasakaalu aga vasakule – lähteainete tekke suunas
- Gaasiliste ainete osavõtul kulgevates reaktsioonides nihutab rõhu tõstmine tasakaalu suunas, millises on gaasiliste ainete molekulide arv väiksem

Näide 1:



selle reaktsiooni tasakaal nihkub:

- H₂ kontsentratsiooni suurendamisel paremale
- NH₃ kontsentratsiooni vähendamisel paremale
- temperatuuri tõstmisel vasakule (exo)
- rõhu tõstmisel paremale

1.4. Termokeemia aine. Termokeemilised võrrandid. Siseenergia ja entalpia.

Termokeemia on füüsikalise keemia haru, mis uurib keemiliste reaktsioonide energeetilisi efekte. Keemilise reaktsiooniga kaasneb tavaliselt kas soojusenergia teke või neeldumine. Energeetilised üleminekud võivad toimuda kas täieliku või osalise soojuse eraldumise või neeldumisega. Kaltsiumkarbonaadi termilise lagundamine toimub vaid kõrgel temperatuuril ja soojuse neeldumise tagajärjel, seevastu kõigi põlemisreaktsioonidega kaasneb soojusenergia eraldumine, mida kvantitatiivselt väljendatakse põlemissoojusena. Keemilise reaktsiooni energeetilise taseme muutus võib avalduda ka elektrilise tööna, nagu see toimub galvaanilises elemendis ja akumulaatoris.

Termokeemia seaduspärasused tulenevad termodünaamika I seadusest. Termokeemia eksperimentaalne alus on kalorimeetria, so füüsika haru, mis tegeleb gaasiliste, vedelate ja tahkete ainete termiliste efektide mõõtmisega. Reaktsioonis tekkivat soojust käsitletakse termokeemias ja termodünaamikas erinevalt. Termokeemia käsitleb protsessi soojusefekti vaatleja seisukohalt ja reaktsioonil eraldunud soojus (eksotermiline reaktsioon) tähistatakse plussmärgiga (+), termodünaamikas vaadeldakse reaktsioonis eraldunud soojust süsteemi seisukohalt, so süsteem vaesustub eraldunud energia võrra ja seda energiat tähistatakse miinusmärgiga (-). Kui on tegemist soojust neelava reaktsiooniga (endotermiline reaktsioon), siis termokeemias kirjutatakse soojushulga ette “-” ja termodünaamikas (süsteemi energiahulk suurenes) vastavalt “+”.

Termokeemilised võrrandid

Termokeemilisteks võrranditeks nimetatakse keemiliste reaktsioonide võrrandeid, milles peale reaktsioonist osavõtvate ainete on esitatud ka reaktsioonide soojusefektid. Näiteks:



See võrrand näitab, et kui 12,01115 g süsinikku grafiidi kujul täielikult ühineb 31,9988 g puhta gaasilise hapnikuga, siis tekib 44,00995 g puhast gaasilist süsinikdioksiidi, ning kui reaktsioon kulgeb temperatuuril

25 °C ehk 298,15 °K eraldub konstantsel rõhul 101325 Pa 393,6 kJ soojust.

Soojusefekti esitamisel peab silmas pidama reaktsiooni kulgemise tingimusi, see tähendab reageerivate ainete ja lõppsaaduste agregaatolekut (faasi), temperatuuri ja rõhku, millest sõltub reaktsiooni soojusefekti väärtus.

Kui reaktsioon toimub konstantsel ruumalal, siis reaktsiooni soojusefekt (Q_v) avaldub siseenergia U muutusena (dU) ja reaktsioon toimub nn isohoorilistes tingimustes.

Konstantsel rõhul (isobaarilistes tingimustes) toimuva reaktsiooni soojusefekt (Q_p) nimetatakse reaktsiooni entalpia (H) muutumiseks (dH). Reaktsiooni soojusefekt väljendatakse SI-süsteemile vastavalt džaulides (J), $1\text{J} = 0,24 \text{ cal}$.

Keemiliste reaktsioonide soojusefektide uurimine võimaldab arvestada toimuva reaktsiooni iseärasusi, lubab hinnata süsteemi stabiilsust ja määrata väliste tingimuste mõju reaktsiooni käigule. Näiteks endotermilised reaktsioonid kulgevad kiiremini temperatuuri tõustes.

Siseenergia ja entalpia

Termodünaamika seaduste kohaselt süsteemi (kreeka keeles tähendab systema paljudest osadest koosnevat tervikut) soojuslikud muutused, kas soojuse kadu või juurdevool põhjustavad süsteemi siseenergia muutuse ja süsteem teeb tööd.

$$Q = dU + A.$$

Süsteemi koguenergia (W) on kõigi süsteemi energia vormide summa ja avaldub

$$W = U + w_1 + w_2 + \dots + w_n,$$

Kus U on süsteemi siseenergia

w_1, w_2 jne – süsteemi potentsiaalne, mehaaniline, väljade energia

Süsteemi siseenergia on võrdne süsteemi kogue energiaga, kui süsteemile ei mõju väljad ja

$$w_1 = w_2 = 0.$$

Praktikas ei saa mõõta süsteemi kogueenergiat, seepärast on võimalik arvestada süsteemi siseenergia allkomponente, mis protsessis on mõõdetavad, nagu näiteks keemilise sideme energia.

Entalpia (H), vana nimetuse all tuntud ka süsteemi soojussisaldusena, on süsteemi termodünaamilise oleku funktsioon ja avaldub:

$$H = U + A,$$

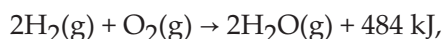
Kus U on süsteemi siseenergia

A – süsteemi poolt tehtud töö.

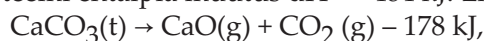
Nagu mainitud, ei ole võimalik mõõta süsteemi siseenergia absoluutväärtusi, küll aga on võimalik arvestada vastavat siseenergia muutust, seega võib entalpia muutust konstantsel rõhul ja temperatuuril väljendada järgmiselt:

$$dH = dU + dA.$$

Kui meil on vaatluse all eksotermiline reaktsioon:



siis süsteemi entalpia muutus $dH = -484 \text{ kJ}$. Endotermilise reaktsiooni korral, näiteks kui



süsteemi muutus aga vastavalt +178kJ.

Süsteemi poolt tehtud tööna muutub reaktsioonist osavõtvate ainete ruumala. Põlemisruumi muutust võib vaadelda kui kolvi liikumist silindris, kusjuures ruumala muutusele vastab kolvi asendi muutus pikkusühiku dl võrra. Seega tehtud töö avaldub kolvile mõjuva jõu ja kolvi liikumise tee (dl) korrutisena, vastavalt:

$$dA = F \cdot dl.$$

Kolvile mõjuvat jõudu võib avaldada kolvi pinna ja kolvile mõjuva rõhu korrutisena

$$\begin{aligned} dA &= p \cdot S \cdot dl \\ S \cdot dl &= d \cdot V. \end{aligned}$$

Kogu töö saadakse, integreerides ruumala muutuste ja rõhkude korrutisena

$$\begin{aligned} A &= p \cdot dV, \\ dH &= dU + pV. \end{aligned}$$

Kui reaktsiooni käigus ei toimu ruumala muutust, so reaktsiooni toimub isohooriliselt, siis

$$p \cdot dV = 0 \quad dH = dU$$

Clapeyroni ehk ideaalse gaasi oleku võrrandi järgi

$$\begin{aligned} pV &= nRT, \\ dH &= dU + nRT, \end{aligned}$$

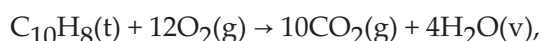
kus n on moolide arv,

R ideaalse gaasi universaalkonstant väärtusega 8,3 J,

T absoluutne temperatuur.

Reaktsioonide korral, millest võtavad osa gaasid, võib tinglikult lugeda, et need gaasid alluvad ideaalsete gaaside seadustele.

Näide: Kui 1 mool tahket naftaliini põleb konstantsel rõhul hapnikus, mille tagajärjel tekib gaasi faasis olev süsinikdioksiid ja vedelas faasis olev vesi (reaktsioon toimub 25 °C juures) ja siseenergia muutus $dU = -5158 \text{ kJ}$,



kus (t) on tahke aine,

(g) gaas,

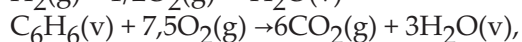
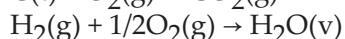
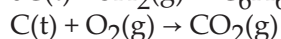
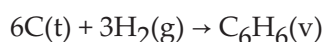
(v) vedelik

Reageerivate gaasiliste ainete stõhhiomeetrilised koefitsendid on miinusmärgiga ja tekkivate gaasiliste ainete vastavad koefitsendid plussmärgiga. Antud reaktsioonil gaasiliste ainete stõhhiomeetriliste koefitsentide summa $n = -2$.

$$dH = -5\,158\,000 + [-2 \cdot 8,3 \cdot 298] = -5\,163\,000 \text{ J} = -5163 \text{ kJ}.$$

Näide. Arvutada benseeni tekke standardne entalpia tekkereaktsiooni lähteainete ja reaktsiooniproduktide põlemisentalpiatest.

Benseeni tekkereaktsioon on



$$dH = -X \text{ kJ/mol},$$

$$dH(1) = -395 \text{ kJ/mol},$$

$$dH(2) = -286,9 \text{ kJ/mol},$$

$$dH(3) = -3285,2 \text{ kJ/mol},$$

Vastavalt Hessi seadusele, on benseeni tekkereaktsiooni entalpia

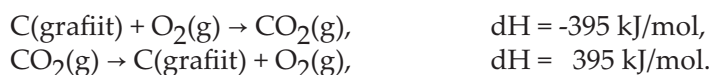
$$dH = 6 \cdot dH(1) + 3 \cdot dH(2) - dH(3) = 49,14 \text{ kJ/mol.}$$

Saadud benseeni tekkeentalpia on positiivne, mis tähendab seda, et benseeni tekkereaktsioon on endotermiline, so benseeni energiasaldus 1 mooli kohta on 49,14 kJ võrra suurem kui samale benseenikogusele vastavate lähteelementide energiasaldused. Tekkinud energia vahe tuleb vastavast keemilise sideme energiast.

Termokeemilised seadused

Lavosier ja Laplace avastasid nende nimede järgi tuntud seaduse, mille põhjal:

Teatud suunas kulgeva keemilise reaktsiooni soojusefekt on absoluutväärtuselt võrdne vastupidises suunas kulgeva keemilise reaktsiooni soojusefektiga.



Hessi seadus: **U ja H on süsteemi termodünaamilise oleku funktsioonid ja seega on nende funktsioonide muutused keemilises protsessis üheselt määratud süsteemi lähte – ja lõppolekuga.** Sellepärast ei sõltu U ja H muutused protsessi kulgemise teest, so süsteemi vahepealsetest olekutest. Näiteks võib CO₂ valmistada vahetult süsinikust ja hapnikust (1), võib aga saada ka viisil, et esmaselt saadakse süsinukust ja hapnikust CO(2) ja tekkinud süsinikmonooksüüd reageerib hapnikuga, andes CO₂.

Hessi seadusel on keemiliste reaktsioonide termokeemilisel käsitusel suur tähtsus, kuna see võimaldab arvutada keemiliste reaktsioonide soojusefekte, kui teatud hulga muude reaktsioonide soojusefektid on teada, võimaldab leida puuduva lülietapina CO-st ja O₂-st CO₂(3).



Hessi poolt avastatud keemiliste reaktsioonide soojusefektide summa sõltumatus seadus – protsessi summaarne soojusefekt ei sõltu lähteainete reaktsiooniproduktide muundumise teest – on termokeemia põhiseadus.

Hessi seadus kehtib protsesside kohta, mis kulgevad konstantsel temperatuuril ja konstantsel ruumalal või konstantsel rõhul.

Hessi seadus tuletub termodünaamika esimesest seadusest, sest kui tingimusel, et T, V või T, p on konstantsed, viia reaktsioon läbi esiteks ühel ja pärast teisel teel, vastavas suunas, saabub süsteem lähteolekusse tagasi. Seepärast peavad dU ja DH selles ringprotsessis võrduma nulliga. Vastasel korral peaks energia tekkima mitte millestki või hävima, mis aga oleks vastuolus termodünaamika põhiseadusega.

Hessi seadusest järeldeb:

1) Keemilise reaktsiooni soojusefekt võrdub saaduste tekkesoojuste algebralise summaga, millest on lahutatud lähteainete tekkesoojuste algebraline summa

$$\Delta H = \sum n \Delta H_{\text{saad}}^{\text{tek}} - \sum n \Delta H_{\text{lähte}}^{\text{tek}} ;$$

2) Keemilise reaktsiooni soojusefekt võrdub lähteainete põlemissoojuste algebralise summaga, millest on lahutatud saaduste põlemissoojuste algebraline summa

$$\Delta H = \sum n \Delta H_{\text{lähte}}^{\text{põl}} - \sum n \Delta H_{\text{saad}}^{\text{põl}} .$$

Konstantse ruumala juures kulgeva keemilise reaktsiooni soojusefekt võrdub süsteemi siseenergia muutusega ΔU, mille väärtus on arvutatav süsteemi entalpia muutusest vastavalt võrrandile

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V \quad (a)$$

Siin ΔV tähistab süsteemi ruumala muutust konstantsel rõhul kulgeva reaktsiooni puhul. Kuna vedelike ja tahkete ainete mooliruumalad on palju väiksemad kui gaasi mooliruumalad, siis oleneb ΔV väärtus peamiselt gaaside tekkimisest ja kadumisest reaktsiooni vältel. Kui enne reaktsiooni oli gaase n₁ mooli ja pärast reaktsiooni n₂ mooli, siis konstantsel rõhul ja temperatuuril on ruumala muutus

$$\Delta V = v_2 - v_1 = n_2(RT/p) - n_1(RT/p) = \Delta n(RT/p)$$

siit

$$p\Delta V = \Delta nRT \quad (b)$$

eelnevaid võrrandeid (a) ja (b) teisendades saame:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

Näide. Arvutada etanooli (C_2H_5OH) põlemissoojus, teades, et etanooli, vee ja CO_2 tekkesoojused on vastavalt $-277,6$; $-285,8$ ja $-393,5$ kJ/mol.

Termokeemiline võrrand: $C_2H_5OH(v) + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O(v)$; ΔH ?

Antud reaktsiooni soojusefekti leidmiseks arvutame saaduste tekkesoojuste summa, millest lahutame lähteainete tekkesoojuste summa. O_2 tekkesoojus on null, ta on lihtaine! Seega on lähteainete tekkesoojuste summa võrdne ühe mooli etanooli tekkesoojusega.

$$\Delta H = -2 \cdot 393,5 - 3 \cdot 285,8 - (-277,6) = -1366,8 \text{ kJ}$$

Vastus: etanooli põlemissoojus on $-1366,8$ kJ/mol.

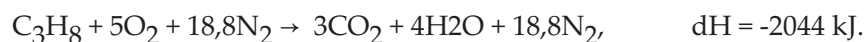
Soojusmahtuvus, põlemissoojus ja põlemistemperatuur

Soojusmahtuvuseks nimetatakse süsteemile (ainele) vajaminevat soojuse hulka, et tõsta süsteemi temperatuuri $1^\circ K$ võrra. Kasutatakse soojusühikuna J/(kg \cdot K). Termokeemilistes protsessides, kus on tegemist individuaalsete ainetega, on parem arvutada J/(mool \cdot K). Soojusmahtuvust, arvestatuna 1 g aine kohta, nimetatakse selle aine soojusmahtuvuseks. Soojusmahtuvust, arvestatuna mooli kohta, nimetatakse mooli soojusmahtuvuseks. Soojusmahtuvus tähistatakse C, mis avaldub kJ/(kg, mool \cdot $^\circ K$) kohta. Soojusmahtuvus on sõltuv temperatuurist, seepärast arvestatakse soojusmahtuvus temperatuurivahemikus $13,5 - 15,5 K$. Soojusmahtuvust arvestatakse kas konstantsel ruumalal või konstantsel rõhul.

Kindla koguse põlevaine põlemisel tekkinud soojuse hulka nimetatakse selle aine põlemissoojuseks. Tahketel ainetel arvestatakse põlemissoojus massiühiku (kg) kohta ja gaasilistel ainetel mahuühiku (m^3) kohta džaulides.

Põlemissoojust määratakse vastavas seadmes – kalorimeetris, kus põletatakse kindel kogus uuritavat ainet hapnikus ja määratakse eraldunud soojuse hulk temperatuuri tõusu järgi kalorimeetris. Tabelis 3.5.2. on toodud valik põlevainete põlemissoojusi.

Põlevaine leegi temperatuur arvutatakse adiabaatilistes tingimustes. Adiabaatilised tingimused on idealiseeritud tingimused, kus ei toimu energia – ega ainevahetust ümbritseva keskkonnaga. Leegi temperatuuri kalkuleerimiseks kasutame näitena propaani põlemist.



Selle reaktsiooniga vabaneb iga mooli propaani kohta 2044 kJ energiat soojusena. Vabanenud soojusenergiat neeldub tekkinud Allpool on toodud propaani põlemisel leegi temperatuuri arvutus.

| Ained | Moolide arv | Soojusmahtuvus C[J/(mol \cdot $^\circ K$)] | 1000 $^\circ K$ juures C(J/ $^\circ K$) |
|--------|-------------|--|---|
| CO_2 | 3 | 54,3 | 162,9 |
| H_2O | 4 | 41,2 | 164,8 |
| N_2 | 18,8 | 32,7 | 614,8 |
| | | | 942,7 J/ $^\circ K$ |

Tekkinud põlemissaaduste temperatuuri tõstmiseks ühe Kelvini kraadi võrra kulub 942,5 J põlemisel tekkinud 2044 kJ soojusenergiat, seega leegi temperatuur = $2044 : 0,9425 = 2169^\circ C$. Lõplik adiabaatiline temperatuur avaldub, võttes arvesse lähtetemperatuuri: $25 + 273 = 298$, seega $T = 2169 + 298 = 2467^\circ K$.

Tegelikult ei teki propaani põlemisel nii kõrget temperatuuri, sest harilikult ei toimu põlemine adiabaatilistes tingimustes, pealegi algab kõrgetel temperatuuridel termiline dissotsiatsioon, mis on endoter-

miline protsess, so osa soojust kasutatakse tekkinud ainete lagundamiseks.

Põlengul tekkinud soojusenergia kiirgub osaliselt keskkonda, aga suurem osa energiast kulub lähte-ja tekkinud ainete temperatuuri tõstmiseks. Põlengu temperatuuriks nimetatakse põlengugaaside temperatuuri. Põlemisel ei ole temperatuur konstantne ja sõltub põlemistingimustest. Põlemissoojus põlengul on alati väiksem teoreetilisest, kuna põlemine ei toimu praktiliselt kunagi stöhhiomeetrilises mahus, näiteks tingituna õhupuudusest.

Mõnede gaaside soojusmahtuvus 1000 °K

| | $C_p, \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ |
|-------------------|-------------------------------------|
| Süsinikmonooksiid | 33,2 |
| Süsinikdioksiid | 51,3 |
| Veeaur | 41,2 |
| Lämmastik | 32,7 |
| Hapnik | 34,9 |
| Heelium | 20,8 |

1.7. Põlemine ja keemiliste reaktsioonide energmeetika

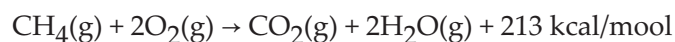
Iga keemiline reaktsioon on seotud energiaga. Energia osa pole aga igas keemilises reaktsioonis ilmne. Põlemine on tõenäoliselt ideaalne näide illustreerimaks seost energia ja keemilise reaktsiooni vahel. Põlemine on keemiline reaktsioon, kus energia vabaneb soojuse ja tavaliselt ka valgusena. Igapäevapraktikas puututakse kokku põlemisega, öeldakse, et midagi "põleb" või on "tules". Seega põlemisprotsess ja põlemine on loomulikult samatähenduslikud (*combustion and burning*). Valgust või hõõgust, mis tavaliselt põlemisega kaasnevad, nimetatakse leegiks.

Termineid "põlemine" ja "oksüdatsioon" kasutatakse sageli sünonüümselt, kuid tehniliselt on neil väike vahe. Põlemisel ühinevad kaks või enam ainet. Praktikas on üks neist peaaegu alati õhuhapnik, kuid on teisi põlemisreaktsioone, mille puhul hapnik ei ole üks reageerivaist ainetest. Mõnede ainete põlemine toimub näiteks kloori atmosfääris. Teame, et oksüdatsioon on keemiline protsess, mis on seotud elektronide vahetusega. Põlemine avaldub tulena sel juhul, kui oksüdatsioon toimub suhteliselt suure kiirusega. Seega, põlemist kirjeldatakse mõnikord kui kiiret oksüdatsiooni.

Paljud süttivad ja põlevad ained sisaldavad molekuli koostises süsinikku. Kui sellised ained põlevad, ühinevad koostises olevad süsinikuaatomid hapniku aatomitega, moodustades kas süsinikmonooksiid süsinikdioksiidi. Kui moodustub süsinikdioksiid, öeldakse, et põlemine oli täielik. Kui moodustub süsinikmonooksiid, öeldakse, et põlemine oli mittetäielik. Kuid mõnikord süsinikuaatomid ei ühine hapnikuga. Sellisel juhul tekib põlemisproduktina elementaarne süsinik. Põlengu ajal on see näha musta suitsuna. Süsinik on disperseerunud koos teiste põlemisproduktidega väikeste osadena õhus.

Põlemisel vabanevat energiat nimetatakse põlemissoojuseks. Igal kütusel on iseloomulik põlemissoojus, mille mõned näited on ära toodud tabelis. Põlemissoojusi märgitakse tavaliselt energiaühikutes gr. naela või mooli põleva aine kohta, nagu Btu/nael, kcal/g või kJ/mool. Suure põlemissoojusega materjalid on head kütused kütteks ning toiduvalmistamiseks.

Põlemisprotsessi näiteks on tavaline metaani põlemine. Selle nähtuse üldiseks kirjeldamiseks võib kirjutada võrrandi:



Tabel 1.1. Mõnede tavaliste ainete ligikaudsed keskmised põlemissoojused.

| Kütus | Põlemissoojus | |
|-----------|---------------|--------|
| | Btu/nael | kcal/g |
| Metaan | 23000 | 13,3 |
| Bensiin | 20000 | 11,0 |
| Kütteõlid | 19000 | 10,5 |
| Pui/paber | 8000 | 4,4 |
| Vesinik | 60000 | 28,7 |

Kõigepealt näeme me, et metaan on gaas. Teiseks, märkame, et põlemise tulemusena metaani molekuli ehitusse kuuluvad süsiniku ja vesiniku aatomid muutuvad süsinikdooksiidiks ja veeks. Kolmandaks märkame, et metaani põlemissoojus on 213 kcal/mool; so 1 mooli metaani ärapõlemisel eraldub soojuse ja valgusena energiahulk 213 kcal.

Spontaanne põlemine

Mõnede ainete oksüdatsioon kulgeb väga aeglaselt, esialgu nii, et see on tegelikult märkamatu. Kui sellised ained oksüdeeruvad kinnises ruumis, kus õhu tsirkulatsioon on aeglane, võivad nad absorbeerida reaktsioonisoojuse. Absorbeeritud soojus tõstab nende ainete temperatuuri isesüttimistemperatuurini, mille juures toimub aine isesüttimine või süttimistemperatuurini. Kuna sellistes tingimustes pole süüteallikas vajalik, nimetatakse põlemist, mis tekib soojuse akumulatsiooni tõttu aeglastes oksüdatsiooniprotsessides, spontaanseks põlemiseks.

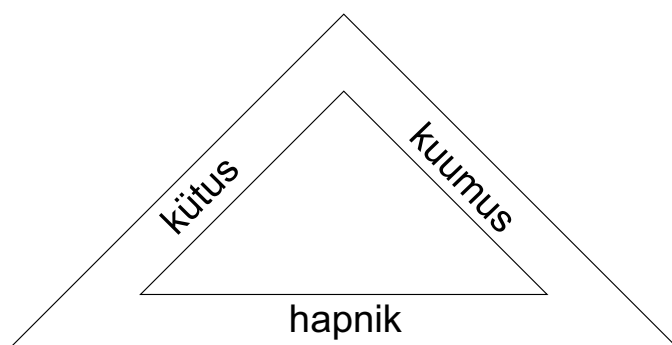
Paljud süttivad ja põlevad taimsed ja loomsed rasvad, nagu linaseemneõli, oksüdeeruvad aeglaselt. Selliseid aineid tuleb alati vaadelda potentsiaalsete spontaanse põlemise allikatena. Õlised kaltsud ja lohakalt hoitud linaseemneõli, värnitsad, lakid ja teised õlipõhjalised värvitooted kuuluvad nende materjalide hulka, mis spontaanselt põlevad.

Sageli ettetulev intsident, mis on seotud selle nähtusega, on tärpentiiniga immutatud räbalad, mis pärast kasutamist on hooletult ära visatud. Kui kaltsud on hooletult hunnikusse visatud näiteks põrandaharja kappi, ei saa soojus hajuda ümbritsevasse keskkonda. Kuumus kontsentreerub kaltsudes ja temperatuur tõuseb riide süttimistemperatuurini. Peagi seejärel kaltsud põlevad.

Spontaanne põlemine võib esineda ka kuivatamata põllumajandussaaduste korral, nagu niiske hein. Niiskes materjalis vahavad mikroorganismid. Nende füsioloogilise tegevuse tulemusena eraldub soojus; sellist soojuse teket nimetatakse termogeneesiks. Sellist bioloogilist aktiivsust täiendab keemiline oksüdatsioon, kuni produkti temperatuur on tõusnud ligikaudu 160°F (71°C). Nii kõrgel temperatuuril mikroorganismid ei saa enam elada, kuid jätkub keemiline oksüdatsioon. Kui oksüdatsioonil eraldub soojust rohkem, kui hajub keskkonda, siis produkt põleb.

Loomsete ja taimsete õlide spontaanse põlemist saadab tavaliselt paksu musta suitsu teke. Heina, rohu ja teiste põllumajandussaaduste põlemisele kaasnevad valge suitsu vood.

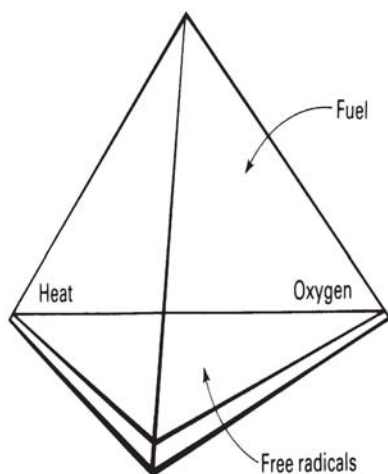
Tule kolmnurk



Minevikus visualiseeriti tule komponente kolmnurga kujul, mida nimetati tule kolmnurgaks ja mida on kujutatud joonisel 1.2. Kolmnurga kolm külge kujutavad tavalise põlemisreaktsiooni kolme koostisosa: kütust, hapnikku ja soojust. Joonis 1.2

Tule tetraeeder

Kuna teadlased on enam teada saanud põlemisprotsesside keerukuse kohta, lisati sellele neljas komponent, mis nõuab seda, et põlemist peaks kujutama neljane kujund. See on tule tetraeeder, mida kujutab joonis 1.3. Neljandat komponenti, mis oli vajalik tule täielikuks kirjeldamiseks, nimetatakse vabaks radikaaliks.



Joonis 1.3. Tule tetraeeder, mille neli komponenti on kütus, hapnik, soojus ja vabad radikaalid.

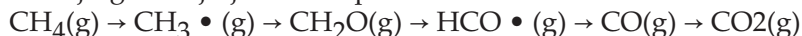
Tavaline tuli põleb kuni on samaaegselt küllaldaselt kütust, hapnikku, soojust ja vabade radikaalide levikut. Põlengud kustuvad, kui eemaldada üks komponent ülejäänud kolmest.

Vaba radikaal on molekuli fragment, millel on üks või enam paardumata elektroni. Olgu meil metaani molekul. Kui üks selle neljast keemilisest sidemest on lõhutud, võib metaani molekulaarstruktuuri kujutada järgmiselt:

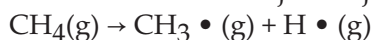


Vaba radikaal on molekuli fragment, millel on üks või enam paardumata elektroni. Kujutatud fragment on vaba metüülradikaal.

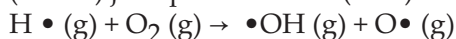
Paardumata elektroni tõttu on vabad radikaalid väga reaktsioonivõimelised. Nii on vabade radikaalide eluiga lühike, omades vaid üleminekuolekut. Sellele vaatamata on vabad radikaalid võimelised algatama väga mitmesuguseid keemilisi reaktsioone, kaasa arvatud põlemine. Nad teevad seda, reageerides teiste olemasolevate vabade radikaalide, aatomite ja molekulidega. Seega nõuab tavaline põlemine nelja komponendi – kütuse, hapniku, soojust ja vabade radikaalide vastastikust toimet. Juhul, kui kõike nelja komponenti pole samaaegselt olemas õiges proportsioonis, ei saa põlemist esineda. Et illustreerida vabade radikaalide tähtsust põlemisel, vaatleme üksikasjalikumalt metaani põlemist. Keemikud käsitlevad kaasajal metaani põlemist seeria üksikute reaktsioonidena, millest igaühel on osa ahelreaktsioonis. Teiste sõnadega, ühe reaktsiooni saadused aktiveerivad lisamolekule, mis osalevad uutes keemilistes reaktsioonides. Seda individuaalsete astmete järjestust nimetatakse reaktsiooni mehhanismiks. Metaani põlemise mehhanism on ülikeerukas. Sellele vaatamata võib mõningaid põlemise mehhanisme kokku võtta järgmiste järjestikuste protsessidena:



Esimese metaani põlemisega seotud mehhanistliku astme kohaselt tekib vaba metüülradikaal ja vesiniku aatom. See aste toimub siis, kui metaani molekul absorbeerib süüteallikast aktivatsioonienergia. Seda initsieerimisastet võib kujutada järgmiselt:

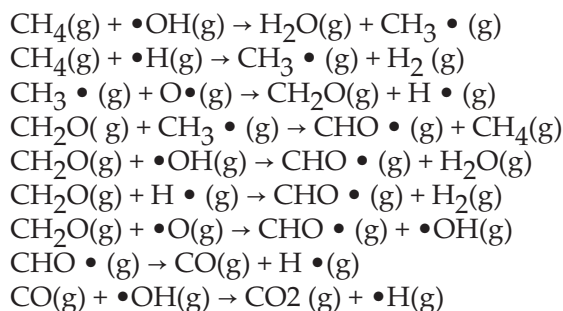


Seejärel vesinikuaatomid reageerivad molekulaarse hapnikuga, moodustades hüdroksüülradikaali ($\cdot\text{OH}$) ja hapniku aatomi ($\cdot\text{O}$).



Seda nimetatakse MEHCHANISMI AHELA HARGNEMISEKS. See on kõige tähtsam metaani põlemise mehhanismi etapp.

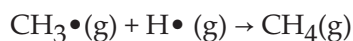
Järgmisena toimub seeria reaktsioone, milles vabade radikaalide ja molekulide arv kasvab. Seda reaktsioonide kombinatsiooni nimetatakse mehhanismi levikustaadiumiks, mida illustreerib järgmine reaktsioonivõrrandite rühm:



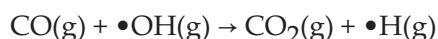
Mitte kõik neist võrrandeist pole võrdselt tähtsad levikul, kuid iga toodud reaktsioon võib esitatud viisil anda oma panuse radikaalide tekkesse.

Ja lõpuks on mehhanism seotud lõpetamisstaadiumiga, milles vabad radikaalid kombineeruvad.

Lõpetamisstaadiumi näiteks võib olla järgmine reaktsioon:



On huvitav märkida, et kuigi molekulaarne hapnik on tavalisel põlemisel peamine reageeriv aine, osalev ta vaid ühes reaktsiooniastmes: ahela hargnemise astmes. Enamgi, süsinikmonooksiidi muutmisel süsinikdioksiidiks domineerib elementaarne aste, mida väljendab võrrand:



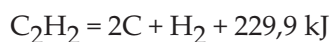
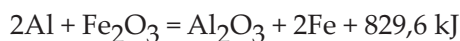
See võrrand illustreerib kõige olulisemat reaktsiooni metaani põlemisel.

1.8. Ainete põlemine

Tulekahju põhinähtuseks on põlemine. Kaasnevad nähtused – ehitiste ja seadmete deformeerumine ning purunemine, gaasi-ja vedelikumahutite plahvatused, mahutite “ülekeemine” ja väljapursked – on põlemise tagajärg.

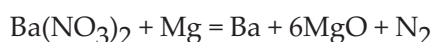
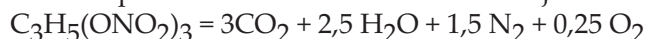
Põlemine on füüsikaliste ja keemiliste protsesside, kus põhiliseks on kiirelt kulgev oksüdatsioonireaktsioon ning eralduv märkimisväärne hulk soojust ja valgust.

Oksüdatsioonireaktsioonid kui redoksreaktsioonid, ei toimu ainult hapniku osavõtul, vaid ka halogeenidega, väävl aurudega. Redoks reaktsioonid on ka lõhkeainete ja atsetüleen lagunemisreaktsioonid jms.



Need reaktsioonid ei ole tulekahjule iseloomulikud, kuid võivad põhjustada põlemise.

Enamikel juhtudel tulekahjudest on põlemine seotud põlevaine ja õhuhapniku vahelise reaktsiooniga. Üksikjuhtudel, kui on tegemist lõhkeainega või pürotehnilise tootega, kus on hapnik positiivne bilanss – toimub põlemine ainult põlevaine molekulis või oksüdeerijas olevahapniku arvel, näiteks:



Õhust peamisteks koostisosadeks on hapnik, lämmastik ja argoon. Suhteliselt madalatel temperatuuridel

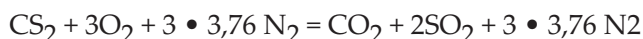
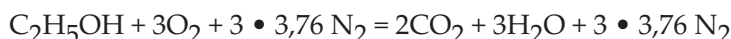
lämmastik ei võta osa oksüdatsioonireaktsioonist, seepärast põlemisarvutuste lihtsustamiseks liidetakse ta argooniga ning õhu koostiseks võetakse järgnevad suurused:

| Aine | Mahu % | Massi % |
|-----------|--------|---------|
| Hapnik | 21 | 23 |
| Lämmastik | 79 | 77 |

Hapniku ühe mahuühiku kohta õhus tuleb $79:21 = 3,76$ mahuosa lämmastikku või ühe mooli hapniku kohta tuleb 3,76 mooli lämmastikku.

Kuigi lämmastik ei võta põlemisreaktsioonist osa, satub ta ikka põlemistsooni ning tema kuumutamisele kulub osa soojusest. See avaldab mõju põlemistemperatuurile, seetõttu kõikides põlemisarvutustes arvestatakse lämmastiku hulga, mis koos hapnikuga tuleb põlemistsooni.

Ainete õhus põlemise reaktsiooni võrrandisse lisatakse nii võrrandi vasakule kui ka paremale poolele ühe mooli hapniku kohta 3,76 mooli lämmastikku:

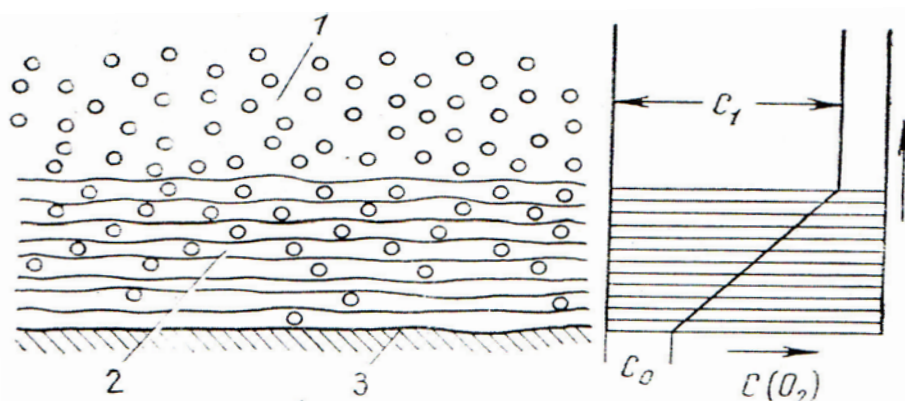


Põlemisprotsessi jaoks on vajalikud: põlevaine, hapnik (õhk) ja süüteallikas. Põlevaine ja hapnik kui reageerivad ained moodustavad põleva süsteemi ning süüteallikas kutsub esile oksüdatsioonireaktsiooni. Alanud põlemisel (reaktsioonil) tekkinud soojus on nüüd süüteallikaks.

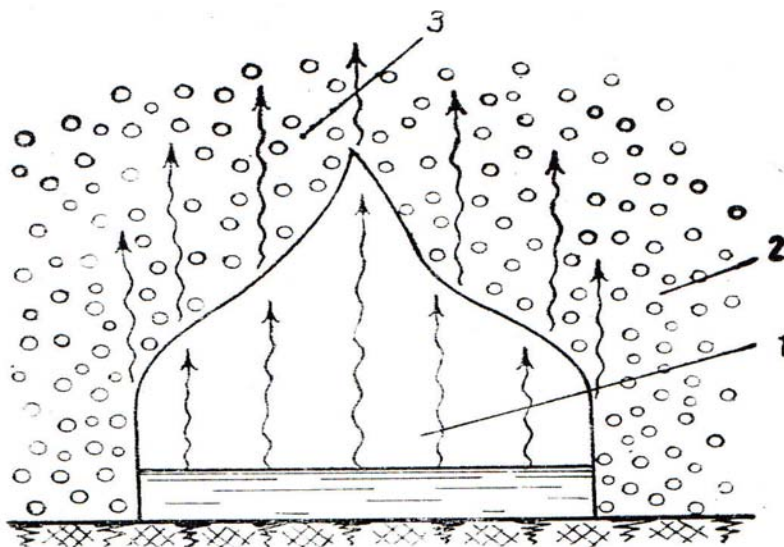
Eristatakse homogeenseid ja heterogeenseid põlevsüsteeme.

Homogeenses süsteemis segunevad põlevaine ja oksüdeerija ühtlaselt ning raskusteta.

Heterogeenses süsteemis peab hapnik enne reaktsiooni astumist difundeerima läbi õhu-põlemisgaaside segu (joonised 1.1 ja 1.2)



Joonis 1.1 Hapniku difusioon antratsiidile (heterogeenne põlemine difusiooni alas)
1-õhk; 2-põlemissaaduste ja õhu segu (CO_2 , CO , O_2 , N_2); 3-antratsiit;
 C_1 -hapniku kontsentratsioon õhus; C_0 - hapniku kontsentratsioon põlemistsoonis (pinnal).



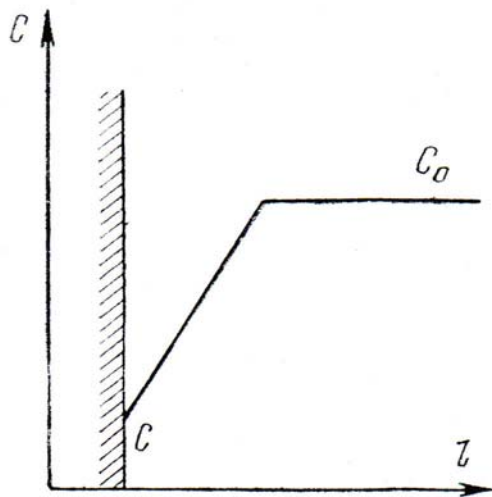
Joonis 1.2. Hapniku liikumine põlemistsoonis (homogeenne põlemine difusiooni alas)
1-põlevaine aurud;
2-õhk(hapnik); 3-põlemissaaduste ja õhu segu.

Üldjuhul on keemilise reaktsiooni, mille kiirus on mõõdetav lähteainete ülekande (difusiooni) kiirusega vaatlemine küllalt keeruline ülesanne, eriti mittestatsionaarse* protsessi korral.

Märkus : Hapniku kontsentratsioon väheneb reaktsiooni alale (antratsiidi pind joonisel 1.1) ja eraldusalale (põlemissaaduste ja õhu segu ning vedeliku aurude vahele) (joonis 1.2) lähenedes. Kui kontsentratsioonide jaotus ruumis muutub ajas, siis seda olekut (režiimi) nimetatakse ajaliselt mitteväljakujunenuks (mittestatsionaarseks). Kui kontsentratsioonide jaotus ei muutu, siis nimetatakse režiimi ajaliselt väljakujunenuks (statsionaarseks).*

Lihtsuse mõttes vaatleme statsionaarset režiimi juhul, kui keemilise reaktsiooni kiirus (näiteks põlemine) allub esimest järku reaktsioonivõrrandile.

Oletame, et meil on põlevaine tahke pind. Sellele pinnale on suunatud oksüdeerija molekulide voog, mille suhteline kontsentratsioon (mahuline) on C_0 . Pinnal on oksüdeerija kontsentratsioon C ($C_0 > C$). Oksüdeerija reageerib ainega ja tema pinnalt difundeeruvad ümbritsevasse ruumi reaktsiooni-saadused. Kui ordinaatteljele märgime oksüdeerija kontsentratsioonid ja abstsissiteljele – vahekauguse, siis saame järgmise graafiku (joonis 1.3)



Joonis 1.3 Oksüdeerija kontsentratsiooni muutus sõltuvalt vahekaugusest aine pinnani.

$$\text{Keemilise reaktsiooni kiirus } w_r = KC, \quad (1.1)$$

kus K – reaktsiooni kiiruskonstant.

Oksüdeerija "saabumise" kiirus (difusiooni kiirus) w_d aine pinnale on:

$$w_d = \beta (C_0 - C) \quad (1.2)$$

kus β – massikaotuse (äraande) tegur

Statsionaarse protsessi puhul peab oksüdeerimisreaktsioonil kehtima kiiruste võrdsus:

$$\begin{aligned} w_r &= w_d \\ kC &= \beta (C_0 - C) \end{aligned} \quad (1.3.)$$

Lahendades võrrandi (1.3), saame oksüdeerija kontsentratsiooni aine pinnal:

$$C = \beta C_0 / (k + \beta) \quad (1.4)$$

Asetades võrrandi (1.4) võrrandisse (1.1), saame võrrandi vaadeldava reaktsioonikiiruse kohta aine mahulise kontsentratsiooni C_0 vahendusel:

$$w_r = (K\beta / (k + \beta)) \cdot C_0 \quad (1.5)$$

Vaadeldav kiiruskonstant on:

$$K_{\text{vaad}} = K\beta / (k + \beta)$$

Siit järeldub, et protsessi kiirus oleneb üldjuhul nii pinnal toimuva reaktsiooni kiiruskonstandist K , kui ka massikaotuse (äraande) tegurist β . Kui $\beta \gg K$ (reaktsioon toimub aeglasemalt kui oksüdeerija transport pinnale), siis nimetajas oleva K väärtus ei pruugi arvestada (1.5) ja protsessi kiirus avaldub siis selliselt:

$$w_r = kC_0$$

Sellisel juhul lähteaine (oksüdeerija) jaotub ühtlaselt kogu ruumis ja aine ülekande (difusiooni) kiirus ei avalda muutustele mõju. Sellisel juhul loetakse reaktsiooni kulgevat kineetilisel režiimil.

Kui $K \gg \beta$ (reaktsiooni kiirus on märgatavalt suurem kui aine transport reaktsiooni alasse), siis ei pruugi võrrandi (1.5) nimetajas arvestada β suurusega, ja valem (1.5) omandab kuju:

$$w_d = \beta C_0$$

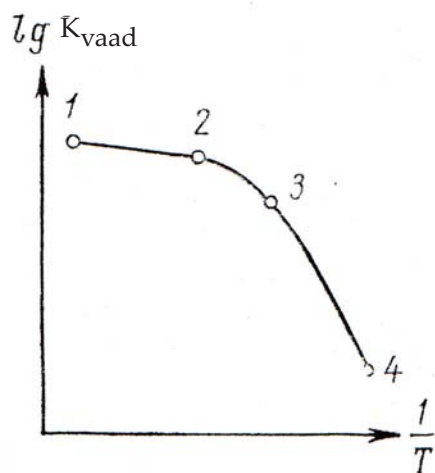
Sellisel juhul kogu reaktsiooni alase saabunud aine reageerib kiiresti ära ja see aine põlemisalasse transporti staadium limiteerib protsessi kui terviku. Vaadeldav muutumiskiirus on võrdne kõige aeglasema staadiumi kiirusega, st aine ülekandumiskiirusega.

Sel juhul on tegemist reaktsiooniga difusiooni alal. Sellisel režiimil põlemist nimetatakse difuusseks.

Keemilise muutumise (reaktsiooni) kiirus oleneb tavaliselt temperatuurist. Põlemisreaktsioonidele on iseloomulikud aktivatsioonienergiad piires 210-300 kJ/mol.

Vastupidiselt sellele on difusiooniprotsessil täheldatavad suhteliselt väikesed temperatuuritegurid, mis vastavad aktivatsioonienergia väärtustele 16-20 kJ/mol.

Joonisel 1.4 on näidatud vaadeldava heterogeense reaktsiooni kiiruskonstandi K_{vaad} logaritmiline sõltuvus temperatuuri pöördväärtusest. Madalate temperatuuride alas, kui keemilise muutumise kiirus pole suur, iseloomustub kineetiline režiim kõrgete aktivatsioonienergiate väärtustega (suur nurgategur). Kõrgetel temperatuuridel on keemilise reaktsiooni kiirus suur, siis realiseerub difuusse režiim, millele on iseloomulik nõrk reaktsiooni olenevus temperatuurist.



Joonis 1.4 Vaadeldava heterogeense reaktsiooni kiiruskonstandi olenevus temperatuurist.

Kineetilise ja difuusse ala vahel on üleminekuala, kus k ja β on ühismõõdulised.

Põlemisel heterogeensetes põlevsüsteemides on hapniku difusiooni kiirus põlevainele on

Suurem keemilise muutumise (reaktsiooni) kiirusest faaside eralduspinnal. Seega toimub põlemine sellistes süsteemides difuusses alas. Seda põlemist nimetatakse difuusseks. Selle alla kuulub kõikide gaaside, vedelike ja tahkete ainete põlemine tulekahjudel (välja arvatud mõned lõhkeained ja pürotehnilised tooted).

Kuna vaadeldav keemilise reaktsiooni kiirus difuusses alas on määratletud hapniku difusiooniga reaktsiooni alasse, siis kõikidel põlemisreaktsioonidel selles alas on ühesugune kiirus, mis ei olene põlevaine olemusest.

Selles alas on reaktsiooni kiiruse temperatuuriolenevus suhteliselt väike ning määratletakse füüsikaliste konstantide (difusioonitegur, viskoossus jt.) muutustega temperatuurist olenevalt.

Homogeensete põlemissüsteemide põlemisel, kus oksüdeerija ja põlevaine on ühes faasis, difusiooninähtused tavaliselt mõju ei avalda.

Põlemist, mis oleneb ainult õhuhapniku ja põlevaine vahelise keemilise reaktsiooni kiirusest nimetatakse kineetiliseks. Selliste segude kineetilise põlemise kiirus ületab märkimisväärselt põlevainete difuusse põ-

lemise kiiruse. Selliste segude põlemine kinnises ruumis on plahvatus. Kineetiline põlemine esineb ainult tulekahju algetapil (algfaasis). Kergestisüttivate vedelike mahuti tulekahjud saavad sageli alguse vedeliku aurude ja õhu segu plahvatusel. Plahvatusel paisatakse mahuti katus eemale ja edasine vedeliku aurude põlemine toimub difuussel alal. Tööstusavariide juhud, mis on seotud gaasitorustike kahjustustega ning sellest tingitud põlevgaaside lekkega ümbritsevasse õhuruumi, saavad sageli samuti alguse moodustunud põlevsegu kineetilisest põlemisest. Aga pärast segu ärapõlemist jätkub gaaside põlemine difuusses alas (režiimil). Teatud tingimustel võivad plahvatused juhtuda ka tulekahju ajal.

Põlenguid tulekahjul nimetatakse mitteorganiseeritud põlenguteks, erinevalt organiseeritud põlengutest, mis toimuvad sisepõlemismootorites, ahjudes, rakettides jm.

Tulekahju põlengud toimuvad ju nõ selleks mitte ettenähtud kohtades, kus puuduvad põlemisala reguleerivad seadmed, õhu reguleeritav juurdepääs ja reguleeritav põlemissaaduste eemaldamine põlenguallast. Tulekahjul võib põleng levida kiiresti, haarates enda alla suuri alasid (näiteks metsatulekahjud). Õhu juurdevool ja põlemissaaduste eemaldamine sisetulekahjul toimub uste ja aknaavade kaudu. Sisetulekahju väikestes ruumides võib ka ise kustuda, kui on takistatud põlemiseks vajaliku õhu juurdepääs.

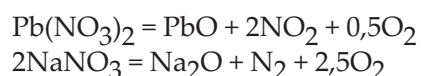
1.9. Ainete käitumine kuumutamisel

Põlemisvõime järgi õhus (põlevus) jaotuvad ained mittepõlevateks, raskeltpõlevateks ja põlevateks.

Mittepõlevad ained on sellised, mis ei ole võimelised süttima ega põlema õhus. Sellised on gaasidest lämmastik, vääveldioksiid, kloorvesinik, kloor jt., vedelikest vesi, väävelhape, vesinikülihapiid, soolhape jt., tahketest ainetest metallide fosfaadid, -boraadid, -sulfaadid, -kloriidid.

Mittepõlevate ainete hulgas on aga selliseid, mis nende kuumutamisel, vastastikusel toimel või kokkupuutes põlevainetega tekitavad tuleohtu. Näiteks mittepõlevad ained (oksüdeerijad) moodustavad kuumutamisel lagusaadusi, mis toetavad põlemisprotsessi (hapnik

Näiteks lämmastikhappe soolad (nitraadid) tekitavad termilisel lagunemisel hapniku, mis põlemist soodustab:



Mõnede mittepõlevate ainete vastastikune toime viib nende kuumenemiseni, kõrge temperatuurini.

Näiteks vee ja kaltsiumoksiidi, väävelhappe ja vee vastastikusel toimel tekib märkimisväärne kuumenemine. Kloorsulfoonhappe segamisel veega tekib plahvatus! Mittepõlevate oksüdeerijate kokkupuutel hapetega eraldub põlemist soodustav hapnik.



Mittepõlevate oksüdeerijate ja põlevainete vastastikusel toimel tekib põlemine. Näiteks põhjustab KMnO_4 mitmealuseliste alkoholide põlemise, kroomanhüdriid – ketoonide, vesi – leelis- ja leelismuldmetallide põlemise.

Raskeltpõlevateks aineteks on sellised, mis põlevad ainult süüteallika juuresolekul. Selle eemaldamisel põlemine katkeb. Siia alla kuuluvad tuldtõkestavad põlevad ained, alkoholide lahjad vesilahused, ammoniaakvesi, trikloroetüleen jt.

Põlevaineteks nimetatakse selliseid aineid, mis süttivad süüteallikast ja põlevad edasi selle eemaldamisel. Siia kuuluvad gaasilised ained (vesinik, süsinikmonoksiid, looduslik gaas, metaan, etüleen, atsetüleen jt.), vedelikud (bensiin, petrooleum, masuut, nafta, benseen, tolueen, alkoholid, atseton, doetüüleeter jt.) ja tahked ained (puu, puuvill, süsi, turvas, paber, parafiin, plastmassid, kautšuk, tehnilised kummitooted, Na, K, Ba jt.).

Põlevust saame hinnata arvutuslikul teel või katseliselt. Arvutused toetuvad Gibbsi energiale, põlemissoojusele, põlevuse "entalpiaale", põlemise kriitilisele temperatuurile.

Järgnevalt peatume hinnangu andmisel põlemise kriitilise temperatuuri järgi (segu, milles põlevaine sisaldus vastab süttimise ülemisele kontsentratsioonile, põlemise temperatuur on 1373 K, see on võetud kriitiliseks temperatuuriks), milline kindlustab leegi levikuks vajaliku minimaalse soojusefekti.

Soojusefekti Q temperatuuril T_x , mis kindlustab leegi leviku saame leida valemiga:

$$Q = Q_0 + \Delta C_p \int_{T_0}^{T_x} dT, \quad (1.6)$$

kus Q_0 – oksüdatsioonireaktsiooni standardsoojusefekt, kJ/mol;

ΔC_p – põlemissaaduste ja lähtesegu soojusmahtuvuste algebraline vahe;

T_0 – segu algtemperatuur, K

Adiabaatilise protsessi tingimustes kuumutab protsessi minimaalne soojusefekt põlemissaadused kriitilise temperatuurini T_{krit} :

$$Q = T_{\text{krit}} \sum C_{pk}, \quad (1.7)$$

kus $\sum C_{pk}$ – on põlemissaaduste soojusmahtuvuste summa T_{krit} juures, kJ/(mol • K)

Valemitest (1.6) ja (1.7) saame leida temperatuuri T_x :

$$= (1373 \sum C_{pk} + T_0 \Delta C_p - Q_0) / \Delta C_p.$$

Kui $T_x < 0$, siis on aine põlev; kui $T_x > 0$, siis raskeltpõlev (või mittepõlev).

Raskeltpõlevad ained muutuvad põlevaks nende kuumutamisel õhus kuni temperatuurini T_x .

Seega on aine põlevuse hindamiseks küllaldane välja kirjutada aine oksüdatsioonireaktsioon, teatmikust leida või arvutada põlemise standardmoolsoojus ja lähteainete ning põlemissaaduste moolsoojusmahtuvused ja seejärel nende andmete põhjal määrata T_x .

Põlevainete agregaatolek tingib omapoolse erisuse tuleohutusel põlengu tekke ja arengu ning tulekahju kustutamise seisukohalt.

Põlevaine võib esineda kõigis agregaatolekuis – tahkes, vedelas või gaasilises. Tuletõrjumise praktika on näidanud, et kustutada tuleb peamiselt neid materjale, mida kasutatakse igapäevases elus kõige rohkem. Nendeks on tselluloosi sisaldavad tooted ning materjalid, nagu puit, õled, heinad.

Kõigis kolmes agregaatolekus esinevad peamiselt naftast saadavad süsivesinikud, alates metaanist kuni tahkete parafiinideni. Paljud tahked põlevained (puit, turvas, kivisüsi) gaasistuvad ilma vedela faasi teketa, teised seevastu gaasistuvad, minnes üle vedela faasi. Leegiga põlemine eeldab põlevaine eelnevat gaasistumist ja edasine toimub põlevgaasi ja õhu segunemisega kas

a) enne põlemistsooni, nii nagu see toimub mitmesugustes kütteseadmetes ja gaasipliidi põletis või b) õhu-hapnik difundeerub vahetult põlemistsooni, nagu see tüüpiliselt esineb vedelas faasis oleva aine põlemisel vedela faasi pinnal. Kui põlevaine ei gaasistu, siis see põleb leegita hõõgudes. Selliste ainete klassi kuulub näiteks koks ja sõjaväes kasutatav süüteaine termiit.

Tabel 1.1 Gaasiliste- ja vedelkütuste omadusi

| Aine | Molaarmass | Sulamistemp. [°C] | Keemistemp. [°C] | Tihedus [kg/m³] |
|--------------------|------------|-----------------------|----------------------|---------------------|
| Vesinik | 2 | -259,1 | -252,9 | 70 |
| Süsinikmonooksiid | 28 | -205,1 | -191,5 | 422 |
| Metaan | 16 | -182,5 | -164 | 466 |
| Etaan | 30 | -183,3 | -88,6 | 509 |
| Propaan | 44 | -119,7 | -42,1 | 500 |
| n-Butaan | 58 | -138,4 | -0,5 | 601 |
| n-Pentaan | 72 | -129,7 | 36,7 | 625 |
| n-Hesaan | 86 | -95 | 69,0 | 660 |
| n-Heptaan | 100 | -90,6 | 98,4 | 684 |
| n-Oktaan | 114 | -56,8 | 125,7 | 703 |
| IsoOktaan | 114 | -107,4 | 99,2 | 692 |
| n-Nonaan | 128 | -51 | 150,8 | 718 |
| n-Dekaan | 142 | -29,7 | 174,1 | 730 |
| Etüleen (eteen) | 28 | -169,1 | -103,7 | 384 |
| Propeen | 42 | -185,2 | -47,4 | 519 |
| Atsetüleen (etüün) | 26 | - | -84 (sub) | 618 |
| Metanool | 32 | -93,9 | 60,5 | 791 |
| Etanool | 46 | -117,3 | 78,5 | 789 |
| Atsetoon | 58 | -95,3 | 56,2 | 790 |
| Benseen | 78 | 5,5 | 80,1 | 879 |

Gaasid tehnilistes arvutustes arvestatakse normaaltingimustele: $T_0 = 273,15 \text{ K}$ ja $P_0 = 101325 \text{ Pa}$. Gaasi mahu viimiseks normaaltingimustele (V_0) või etteantud tingimustele (VPT) saame kasutada võrrandit

$$PV/T = P_0 V_0 / T_0$$

Praktikas kasutatakse sageli gaasi suhtelist tihedust ρ_0 , mis on antud gaasi tiheduse ja õhu tiheduse suhe:

$$\rho_0 = \rho_g / 1,293,$$

kus ρ_g – gaasi tihedus normaaltingimustel, kg/m^3 ;
 $1,293$ – õhu tihedus normaaltingimustel, kg/m^3 .

Põlevgaasid oma koostiselt jagunevad individuaalgaasid (metaan, etaan, propaan jt.) ja gaaside segud (looduslik gaas, vesigaas, pürolüüsigaas jt.).

Põlevgaasid on tänu difusioonijõududele väga kiiresti hajuma mahuti või ruumi ruumalas, kus nad asuvad.

Gaaside hoidmine mahutites ja torutransport toimub atmosfäärirõhust märgatavalt kõrgemal rõhul. Mahutite, seadmete ja torujuhtmete mittehermeetilisus põhjustab gaasilekkeid õhku, mille tagajärjel moodustuvad plahvatuslikud segud. Selliste segude süttimine võib viia plahvatuseni või tulekahjuni. Mõned gaasid (propaan, butaan, propüleen) veelduvad suhteliselt kergesti juba mõõdukas jahutamisel või kokkusurumisel. Neid nimetatakse siis veeldatud gaasideks. Neid hoitakse erimahutites (balloonid, mahutid jm.) rõhu all

$$6,0^8 \cdot 10^5 - 8,11 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

Rõhu alanedes normaalarõhuni nad aurustuvad kiiresti, minnes tagasi gaasifaasi.

Enamik põlevaineid, sealhulgas ka gaasid astuvad õhus põlemisreaktsiooni nende kuumutamisel. Ainete kuumutamine küllalt kõrgel temperatuuril viib molekulis aatomite vaheliste sidemete katkemiseni ja väiksema molekulmassiga molekulide tekkeni.

Selliseid aineid, mis on võimelised säilitama oma struktuuri kuumutamisel nimetatakse kuumuskindlaks põlevaineteks.

Mittekuumuskindlad põlevained on, mis teevad suhteliselt väikese temperatuuri tõusu korral läbi sügavaid keemilisi muutusi, mis seonduvad molekulides sidemete katkemistega. Ainete termostabiilsust (kuu-

muskindlust) määratakse nende kuumutamisel õhu juurdepääsuta. Põlevainete kuumutamine õhus kutsub esile samaaegse oksüdeerumise, mistõttu moodustuvad hoopis teised saadused kui termilisel lagunemisel ilma oksüdatsioonita.

Süsinikmonooksidid ja vesinik kuuluvad kuumakindlate põlevainete hulka. Gaasilistel süsivesinikel (metaan, etaan, etüleen, propüleen jt.) on piiratud kuumakindlus, kuna nad kõrgetel temperatuuridel on võimalised lagunema. Igas homoloogilises süsivesinike reas on kõige kuumakindlam rea esimene liige. Vastupanu termilisele lagunemisele kasvab sellises järjestuses: alkaanid, alkeenid, naftenid, aromaatsed süsivesinikud.

Termilise lagunemise sügavus ja iseloom oleneb temperatuurist ja kuumutamise kestvusest. Temperatuur mõjutab reaktsioonide iseloomu ja kiirust. Aeglast lagunemist on täheldatud süsivesinike juures juba 473 K juures. 1073 K juures on täielikuks lagunemiseks vaja ainult mõni minut. Etaani lagunemisel tekkivatest süsivesinikest on kõige kuumakindlam metaan. Ta moodustub ka kõikide teiste süsivesinike lagunemisel temperatuuridel, mis ei ületa 1473 K ega kesta üle mitme minuti. Kõikide süsivesinike termilise lagunemise lõppsaadusteks on vesinik ja süsinik.

Vedelikud. Põlevvedelike koostist, kui nad ei ole individuaalühendid väljendatakse massiprotsentides. Näiteks tselluloosi atsetüleerimisel kasutatava vedeliksegu koostis on: 62% äädikhape anhidriidi, -18,5% metanooli ja 19,5% benseeni. Selliste vedelike koostist, milles on hulk komponente, näiteks nafta ja saadused, mida sageli ei teatagi väljendatakse vedeliksegu koostisse kuuluvate keemiliste elementide massiprotsentides. Näiteks määratakse süsiniku, vesiniku, hapniku, väävli, lämmastiku, tuha ja niiskuse sisaldus.

Põlevvedelikest on enamlevinud nafta ja naftasaadused.

Põlevad tahked ained

Oma koostiselt jagunevad põlevad tahked ained ainete segudeks ja individuaalseteks ühenditeks. Mitmest elemendist koosnevad põlevad tahked ained isloomustatakse C, H, O, N, S, tuha- ja niiskusesisalduse järgi. Tabelis 1.2. on toodud mõningate põlevate tahkete ainete koostis ja omadused.

Tabel 1.2 Tahkete põlevainete füüsikalised omadused

A. Individuaalsed ained. B. Ainete segud

| A | | | | |
|--------------|---|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Aine nimetus | Valem | Tihedus kg/m ³ | Sulamis temperatuur, °C | Keemis- temperatuur, °C |
| Alumiinium | Al | 2700 | 640 | 1800 |
| Kautsuk | (C ₁₀ H ₁₆) _x | 920...960 | 220 | - |
| Naftaliin | C ₁₀ H ₈ | 1000 | 80 | 218 |
| Väävel | S | 2070 | 113...119 | 444,5 |

B Orgaanilise aine sisaldus, massi%

| Aine nimetus | Süsinik | Vesinik | Hapnik+lämmastik | Lendainete saagis, % |
|--------------|---------|-----------|------------------|-------------------------|
| Antratsiit | 96 | 2 | 2 | 4,0 |
| Pruunsüsi | 71,7 | 5,4 | 22,9 | 46,7 |
| Puit | 50,8 | 6,2 | 43 | 80,0 |
| Kivisüsi | 81,1 | 5,7 | 13,2 | 45,5 |
| Põlevkivi | 76,5 | 7,5...9,4 | 14,1...16 | 80,0 |
| Turvas | 55...66 | 5,5...6 | 35...39 | 70,0 |
| Puuvill | 44,4 | 6,2 | 49,4 | 85,5 |

Nagu tabelist järeldub, gaasistuvad tselluloosi sisaldavad ained, näiteks puit, kuni 80%. Gaasilised saadused annavad leegi ja seepärast levib tuli kergesti gaasistuvate materjalide põlemisel suhteliselt kiiresti. Põlevatest tahketest ainetest tekkinud aerosoolid on kontsentratsioonist olenevalt samuti tule- ja plahvatusohtlikud. Enamikul juhtudel tahked ained kompaktses olekus ja tavalisel temperatuuril ei sütti, küll aga süttivad temperatuuril, kus tahked ained (parafiin, puit jne.) aurustuvad või gaasistuvad.

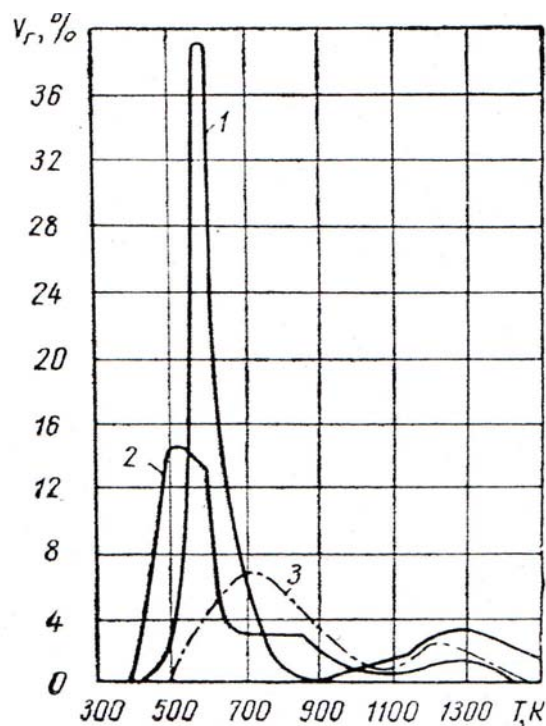
Tselluloossetele materjalidele on iseloomulik ka hõõguv põlemine, mille puhul ei moodustu põlevgaase sel määral, et toimuks leegiga põlemine, kuid temperatuuri tõustes võib hõõguv põlemine üle minna leegiga põlemiseks.

Võrreldes erinevates agregaatolekutes olevaid põlevmaterjale võib järeldada, et tuleohtlikkuse seisukohalt on esimesel kohal põlevgaasid, aerosoolid, kergsüttivad vedelikud ning kiulised tahked ained (looduslikest kiududest on ohtlikumad poorsed loomsed kiud, nt vill võrreldes taimse kiuga nt puuvill).

Põlevainete segu koostist väljendatakse massiprotsentides süsiniku, vesiniku, hapniku, lämmastiku, väävli, tuha ja niiskuse suhtes.

Kuumutamise kaasnivad mitmesugused muutused, mille iseloom oleneb keemilisest koostisest ja komponentide molekulide struktuurist. Mõned tahked ained muudavad agregaatolekut – nad sulavad ja aurustuvad keemilist struktuuri muutmata. Teised sulavad ja aurustuvad samuti (steariin, parafiin jt.) kuid tekkivad aurud lagunevad nagu vedelike aurudki. Kolmandad ainult lagunevad (puu, süsi, turvas jt.), moodustades püsivamaid ühendeid antud temperatuuril.

Gaasiliste saaduste hulk ja koostis tahke aine lagunemisel oleneb temperatuurist ja kuumutamisrežiimist. Joonisel 1.5 on kujutatud gaasiliste saaduste koguste olenevus temperatuurist.



Joonis 1.5 Lagusaaduste üldine saagis. 1-puit; 2-turvas; 3-pruunsüsi;

Graafikult on näha, et igale põlevainele vastab oma lagunemistemperatuur. See seletub molekulide erineva kuumuskindlusega.

Näiteks turba lagunemine algab umbes 433 K (160 °C) juures. Tema koostises on bituumen, tselluloos, ligniin, humiinhapped. Kõige kergemini lagunevad humiinhapped, moodustades vee ja süsihappegaasi. Turba lagunemine kiireneb üle 433 K juures, siis hakkavad lagunema tema teised koostisosad moodustades põlevgaase ja – auru.

Puidu aeglane lagunemine algab 403-423 K (130...150 °C) juures, märgatav gaasiliste lagusaaduste teke algab 453-473 K (180...200 °C) juures.

Lagunemise algtemperatuuril on gaasiliste lagusaaduste teke aeglane (vt joonis 1.6), temperatuuri kasvades ta suureneb ja saavutab maksimumi. Edasisel temperatuuri tõstmisel lagusaaduste teke väheneb. Vahtpolüuretaanide lagunemine olenevalt tüübist (margist) on piires 403-423 K. Temperatuuri tõusmisel kuni 573-593 K (300...329 °C) ja kuumutamise intensiivistumisel 0,1-0,2 K/s moodustab massikaotus 40-52%, temperatuuril 823-853 K (550...580 °C) – 80-84%.

Teatud lagunemist võib täheldada ka suhteliselt madalatel temperatuuridel 423-663 K (150...390 °C)

Gaasiliste lagusaaduste koostis oleneb põlevaine koostisest ja lagundamistemperatuurist. Näiteks on hapnikku sisaldavate ainete madalatemperatuurilistes lagusaadustes valdavalt CO₂ väävli, tuha ja niiskuse suhtes. ja vesi, kõrgematel temperatuuridel tekivad põlevgaasid: vesinik, metaan jt.

Näiteks puidu lagunemisel 423-461 K (150...188 °C) juures eraldub ca 60% CO₂, aga 553 K

(280 °C) juures on lagusaadusteks: CO 25%; H₂ 30% ja CH₄ 33%.

Tahke põlemisjääk, mis moodustub paljude tahkete põlevainete lagunemisel koosneb süsinikust, vesinikust ja mineraalsest osast. Ta võib jätkuvalt edasi laguneda. Koostis oleneb lagunemistemperatuurist. Näiteks süsi, mis on moodustunud puidu lagunemisel (423 K, 150 °C) koosneb 52% süsinikust, 6% vesinikust ja 42% seotud hapnikust, aga temperatuuril 723 K

(450 °C) tekkinud süsi – 85% süsinikku, 3% vesinikku ja 12% hapnikku.

Põlemissoojus

Põlevainet üheks iseloomustavaks suuruseks on põlemissoojus. Seda kasutatakse mitmesugustel arvutustel.

Põlemissoojus näitab soojushulka, mis eraldub ühikulise massi (mool, kg) või mahu (m³) põlemisel, kus moodustuvad CO₂, H₂O, N₂, halogeensüsinikud vm vastavad saadused.

Põlemisreaktsiooni soojusefekt ei olene ainult lähteainetest, vaid ka reaktsiooni tingimustest. Seepärast tuleb reaktsioonist osavõtvad ained allutada ühesugustele tingimustele. Standardtingimused on 298,15 K (25,15°C) ja 101325 Pa (1 atmosfäär).

AINETE PÕLEMISEL STANDARDTINGIMUSTEL SAADakse STANDARD PÕLEMISOOJUS. ERISTATAkse VEEL ÜLEMIST JA ALUMIST PÕLEMISOOJUST.

Ülemine põlemissoojus (Q_{ül}) näitab soojushulka, mis tekib ühikulise massi põlemisel süsihappegaasi ja vedela H₂O(v) moodustumisega.

Alumine põlemissoojus (Q_{al}) näitab soojushulka, mis tekib ühikulise massi põlemisel süsihappegaasi ja (gaasilise) veeauru (H₂Og) moodustumisega. Q_{al} arvestab ka vee aurustumisele kulunud soojushulka.

NB! Tulekahjudel eralduva soojuse arvutamisel lähtutakse alumisest põlemissoojusest. Q_{ül} ja Q_{al} on omavahel seotud järgmiselt:

$$Q_{al} = Q_{ül} - 25,1(9H + W), \quad (1.8)$$

kus 25,1(9H + W) – soojushulk, mis on kulutatud põlevaines oleva niiskuse aurustumisele ja põlevaines olevast vesinikust moodustunud vee aurustamisele, kJ/kg

Põlevaine põlemissoojust määratakse katseliselt kalorimeetriga.

Muutuva koostisega põlevaine põlemissoojust (nt puit, pruunsüsi, bensiin jms.) määratakse aine elementaarkoostise järgi.

Ligilähedastel arvutustel kasutatav valem on:

$$Q_{pa} = 339,4C + 1257H - 108,9(0-S); \quad (1.9)$$

$$Q_{al} = 339,4 C + 1257H - 108,9 (0-S) - 25,1(9H + W), \quad (1.10)$$

kus Q_{al} – põlevaine töömassi* alumine põlemissoojus, kJ/kg

C, H, S, W – süsiniku, vesiniku, väävli ja niiskuse (massi)

O – hapniku ja lämmastiku summa, %

* töömass on põlevaine põlemisele allutatud mass

Näide: Arvutada väävlisisaldusega masuudi alumine põlemissoojus kui elementaarkoostis on C – 82,5%, H-10,65%, S-3,1%, O + N – 0,5%, A-0,25%, W-3%.

Kasutades valemit (1.10) saame:

$$Q_{al} = 339,4 \cdot 82,5 + 1257 \cdot 10,65 - 108,9(0,5-3,1)-25,1(9 \cdot 10,65 + 3) = 38622 \text{ kJ/kg}$$

Q_{al} arvutatakse kuivade gaaside 1m³ puhul järgmiselt:

$$Q_{alkuiv} = 126,5 \text{ CO} + 107,7 \text{ H}_2 + 358,2 \text{ CH}_4 + 590,8 \text{ C}_2\text{H}_4 + 636,9 \text{ C}_2\text{H}_6 + 913,4 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1185,8 \text{ C}_4\text{H}_{10} + 1462,3 \text{ C}_5\text{H}_{12} + 234,6 \text{ H}_2\text{S}, \quad (1.11)$$

kus Q_{alkuiv} – kuivade gaaside alumine põlemissoojus, kJ/m³,
CO, H₂, CH₄ jne. - erinevate gaaside sisaldus, mahu%.

Alkeenide summaarset sisaldust gaasisegus tähistatakse C_nH_m. Kui neid on vähem kui 3%, siis nende põlemissoojus võrdsustatakse eteeni põlemissoojusega. Suurema sisalduse korral võrdsustatakse sellise segu põlemissoojusega, mis koosneb 50% eteenist ja 50% propeenist, st $Q_{al} = 71230 \text{ kJ/m}^3$ või 712 kJ 1% alkeenide kohta. Sellisel juhul valemis (1.11) 590,8 C₂H₄ asemel on 712,3 C_nH_m.

Katseliselt saadud mõnede erinevate põlevainete alumised põlemissoojused on toodud tabelis 1.3 .

Tabel 1.3 Ainete alumised põlemissoojused Q_{al}

| Aine | Q_{al} kJ/kg | Q_{al} kJ/m ³ | Q_{al} kJ/mol |
|-------------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------|
| <u>Süsivesinikud</u> | | | |
| metaan | 50004,02 | 35874,78 | 803,642 |
| etaan | 47569,07 | 63838,84 | 1430,466 |
| propaan | 46441,96 | 91350,38 | 2047,653 |
| butaan | 45800,89 | 118761,36 | 2661,907 |
| eteen | 47246,44 | 59104,14 | 1325,297 |
| propeen | 45863,74 | 86087,74 | 1929,914 |
| buteen | 45394,46 | 113620,23 | 2546,682 |
| atsetüleen | 48272,99 | 56091,53 | 1257,0 |
| benseen | 40906,97 | 142560,56 | 3149,204 |
| tolueen | 41015,91 | - | 3779,38 |
| <u>Alkoholid</u> | | | |
| metanool | 22374,6 | 31070 | 716,071 |
| etanool | 29874,7 | 61350 | 1374,32 |
| propanool | 33658,37 | 90160 | 2019,58 |
| butanool | 36180,65 | 119527 | 2677,41 |
| <u>Eetrid ja estrid</u> | | | |
| dietüüleeter | 36868,81 | 122349 | 2740,623 |
| etüülatsetaat | 25571,57 | 100728 | 2256,315 |
| amüülatsetaat | 33520 | 194571 | 4357,6 |
| <u>Ketoonid</u> | | | |
| atsetoon | 30847,78 | 79425 | 1789,13 |
| dietüülketoon | 33771,40 | 129665 | 2904,51 |
| dipropüülketoon | 36478,14 | 185815 | 4162,35 |

Praktiliselt ei põle põlevaine jäägitult, eriti tulekahjudel. Seega ei avaldu põlevaine põlemissoojus täielikult, sest põlemisel tekivad nii mehaanilised kui ka keemilised põlemisjäägid.

Tabelites 1.3 ja 1.4 toodud põlemissoojused täielikult seega ei eraldu.

Tabel 1.4 Mõnede põlevainete alumised põlemissoojused Q_{al} .

| Aine | Q_{al} , kJ/kg |
|------------------------------|---------------------|
| Antratsiit | 26 103,7 |
| Bensiin | 43 157,0 – 43 785,5 |
| Paber | 13 408,0 |
| Puit toores (W=50-60%) | 7 123-7 161 |
| õhkuiv | 12 570-14 665 |
| ehituskonstruktsioonides | 16 760-17 070 |
| Kivisüsi mark D (töömäss) | 13 617,5 – 21 704,2 |
| mark J (töömäss) | 16 089,6 – 25 726,6 |
| Karbooliit | 25 978 |
| Naturaalne kautšuk | 42 319 |
| Süntetiline kautšuk | 37 710 |
| Petrooleum | 42 109,5 – 42 947,5 |
| Tselluloid kinofilm | 16 760 |
| Masuut (töömäss) | 39 595,5 – 41 355,3 |
| Orgaaniline klaas | 25 140 |
| Kumm | 33 520 |
| Põlevkivi (töömäss) | 57 82,2 – 11 564,4 |
| Tükkturvas | 15 125,9 |
| Freesturvas | 9 637 |

Mehaaniline põlemisjääk moodustub põlemisprotsessist mitmesugustel põhjustel mitteosalenud osadest. Ta tekib ainult vedelate ja tahkete põlevainete puhul, näiteks naftasaadused, kivisüsi jt. Mehaanilisest põlemisjäägist tulenevat soojuskadu põlevainete põlemisel tulekahjul ei arvestata.

Keemiline põlemisjääk moodustub keemilistest põhjustest (peamiseks põhjuseks on oksüdeerija puudus) tingitult st põlevainete või põlevaine lagunemisel tekkinud aurude ning gaaside mittetäielikul põlemisel. Mittetäielikul põlemisel tekkinud põlemisjäägi põhjustatud soojuskadu arvestatakse keemilise mittetäieliku põlemisjäägi hulka põlemissaadustes määratakse CO, H₂, CH₄ ja tahma sisalduse järgi. See oleneb nii põlevaine koostisest kui ka põlemistingimustest.

Sisetulekahjudel ruumides, kus on vähe uksi ning aknaid, mistõttu vajaliku õhu juurdepääs on takistatud – põlevaine lagunemisel tekkinud gaaside ja aurude põlemine ei ole täielik.

Tabelis 1.5 on toodud laboratoorsetel katsetel saadud süsinikurikka põlevaine põlemisel tekkinud keemilise põlemisjäägi suurused.

Tabel 1.5 Keemiline põlemisjääk.

| Aine | Keemilisest põlemisjäägist tingitud soojuskadu, % O ₂ -st |
|------------|--|
| Petrooleum | 14 |
| Bensiin | 18 |
| Benseen | 27 |

Vedelate ja tahkete süsivesinik-põlevainete keemiline põlemisjääk (η) tulekahjul moodustab tavaliselt 0,25-0,5, gaasiliste süsivesinike ja tselluloossete põlevmaterjalide puhul – 0,1-0,01.

Soojushulka, mis eraldub tulekahjul 1 m² suuruselt pinnalt ajaühikus nimetatakse tulekahjul erisoojuseks Q_t :

$$Q_t = Q_{al} v_m (1 - \eta), \quad (1.12)$$

kus v_m – põlemise massipõlemiskiirus, kg/(m² x s).

Soojushulk, mis eraldub tulekahjul ühel ajaühikul tulekahju pinnalt F_t (m²) on leitav:

$$Q = Q_t \cdot F_t \quad (1.13)$$

Tulekahjul eralduv soojushulk oleneb tulekahju tüübist. Sisetulekahju puhul võib soojusbilansi välja kirjutada mistahes arenguetapi kohta:

$$Q_{al} + Q_f = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6, \quad (1.14)$$

kus Q_f – põlevainete ja põlemisõhu entalpia (soojussisaldus);

Q_1 – põlemistsoonist lahkuvate põlemissaaduste entalpia;

Q_2 – põlemisel kasutatud õhu ülehulga entalpia;

Q_3 – leegi kiirgusest lähtuv soojushulk pindala ühikult ja ajaühikult, kJ/(m² x s);

Q_4 – reageerivate ainete (lähteainete: põlevaine ja oksüdeerija) soojendamiseks kulunud soojushulk;

Q_5 – ehituskonstruksioonidele soojendamiseks kulunud soojushulk;

Q_6 – keemilistest põhjustest tulenev mittetäielik põlengu jäägiga seonduv soojuskadu.

Suurused Q_f , Q_1 , Q_2 , Q_4 , Q_5 , ja Q_6 esitatakse tulekahju pinnaühiku kohta ajaühikus.

Välistulekahju soojusbilanss erineb sisetulekahju omast, sest võrrandi paremalt poolelt eliminerub Q_5 . Välistulekahjul omab suuremat tähtsust soojushulk, mis eemaldub põlemissaadustega ja põlemistsooni kiirgusega.

See soodustab tulekahju arengut ning takistab tuletõrjujatel-päästjatel tulekahju kustutamist.

Leegi pinnaühikust ajaühikus lähtuvast kiirgusest tuleneva soojushulga leiame järgmise valemi järgi:

$$Q_3 = E_0 \delta T_e^4 \quad (1.15)$$

kus E_0 – leegi mustusaste

δ - Stefani-Bolzmanni konstant; $5,7 \cdot 10^{-11}$ kJ/(m² • s • K⁴);

T_e – leegi temperatuur, K.

Naftasaaduste põlemisel on mustusaste lähedane ühele.

Kui lähtuda leegi koonilisest kujust, siis leegi pinna suhe (F_e) tulekahju pindalasse (F_t) naftasaaduste mahutipõlengul on:

$$F_e / F_t = (\pi R \sqrt{R^2 + (4R)^2}) / \pi R^2 = \sqrt{17}$$

Leegist kiirgusest tuleneva soojushulga (Q_3) osa tulekahju erisoojuse (Q_t) suhtes, võib ligilähedaselt määrata suhtest:

$$(Q_3 \cdot F_e) / (Q_t \cdot F_t) = \sqrt{17} \delta T_e^4 / [Q_{al} v_m (1 - \eta)] \cdot 1.16 =$$

Võttes näiteks selle suhte bensiinile, mille $\eta = 0,05$

$$Q_{al} = 43785 \text{ kJ/kg}; v_m = 0,0533 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{s)};$$

$$T_e = 1400 \text{ K, saame}$$

$$(Q_3 \cdot F_e) / (Q_t \cdot F_t) = \sqrt{17} \cdot 5,7 \cdot 10^{-11} \cdot 14004 / (43785 \cdot 0,0533 \cdot 0,95) = 0,41$$

Sisetulekahjudel on kiirgusega kaotatud soojushulk vähem kui pool põlemisel eralduvast soojushulgast. Sellistel tulekahjudel märkimisväärne hulk leegi kiirgussoojusest neeldub ehituskonstruksioonidel, seadmetel, aparaatidel jm., samuti suitsus.

Põlemissaaduste soojasisaldust (entalpiat) väljendatuna ajaühikus tulekahju pinnaühiku kohta ($Q_1, \text{kJ} / (\text{m}^2 \times \text{s})$) võime leida valemiga:

$$Q_1 = v_{ps} \cdot v_m \cdot c_p \cdot T_e,$$

kus v_{ps} – 1 kg põlevainest moodustunud põlemissaaduste maht, m^3/kg ;

c_p – põlemissaaduste keskmine soojusmahtuvus, $\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$;

T_e – leegi temperatuur, K.

Põlemissaaduste entalpia (Q_1) suhtega tulekahju erisoojusesse (Q_t) määratakse põlemissaadustega lahkuv soojushulga osa.

$$Q_1 / Q_t = (v_{ps} \cdot c_p \cdot T_e) / [Q_{al} (1 - \eta)] \quad (1.17)$$

Bensiini mahutipõlengul, kus $\eta = 0,05$; $v_{ps} = 12,37 \text{ m}^3/\text{kg}$; $c_p = 1,3 \text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$; $T_e = 1140 \text{ K}$,

saame $Q_1 / Q_t = 0,54$

Sisetulekahjudel on põlemisgaasidega ja liigõhuga eemalduva soojushulga osa ületab 0,52, olles piires 0,85-st kuni 0,6-ni.

Soojushulk, mis on vajalik tahke-või vedelpõlevaine ettevalmistamiseks põlemiseks

$[Q_4; \text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ on ligikaudselt määratav selliselt:

$$Q_4 = v_m [r + c_p (T_k - T_0)] \quad (\text{arvestamata põlevaine kuumutamist})$$

kus r – lagunemise-või aurustumissoojus, kJ/kg ;

T_k – keemis-või lagunemistemperatuur, K;

T_0 – põlevaine algtemperatuur, K.

Suhe Q_4 / Q_t on see osa soojushulgast, mis kulub reageerivate ainete ettevalmistamisele põlemiseks:

$$Q_4 / Q_t = [r + c_p (T_k - T_0)] / Q_{al} (1 - \eta)$$

Kasutades seda bensiini suhtes, mille $r = 272,35 \text{ kJ}/\text{kg}$; $c_p = 3,046 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

$T_k = 473 \text{ K}$; $T_0 = 273 \text{ K}$.

Saame

$$Q_4 / Q_t = (272,35 + 3,046 \cdot 200) / (43785 \cdot 0,95) = 0,021$$

Puidu põlemiseks kulub soojust 2-3 korda rohkem kui bensiini puhul. Katsetest on leitud, et puidu põlemisel Q_4 oleneb temperatuurist.

Temperatuuril 773 K on see 7,37, 973 K – 8,62, 1173 K – 10,43 $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

Juhul kui $Q_{al} = 16760 \text{ kJ}/\text{kg}$; $v_m = 0,11 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ja $\eta = 0,01$, siis on puidu kuumutamiseks minev soojushulga osa 0,057.

1.11. Põlemissaadused. Suits.

Põlemissaadusteks nimetatakse põlevaine õhus põlemisel tekkivaid gaasilisi, vedelaid ja tahkeid aineid. Põlemissaaduste koostis on põlevaine koostisest ning põlemistingimustest. Tulekahjudel põlevad tavaliselt orgaanilised ained (puu, riie, bensiin, petrooleum, kumm jms.), mille koostises on süsinik, vesinik, hapnik, väävel ja lämmastik. Olenevalt põlemise tingimusest moodustuvad ka mittetäieliku või täieliku põlemise saadused. Täielikul põlemisel tekivad CO_2 , SO_2 , veeaur, lämmastik (lämmastikku sisaldavate ainete puhul).

Ükski neist pole enam põlemisvõimeline ega toeta põlemisprotsessi. Mittetäieliku põlemise saadusteks

on CO, tahm (C) ja termooksüdatsiooni lagunemissaadused. Anorgaanilised ained põlevad tulekahjudel harva, näiteks fosfor, Na, K, Al, Ti, Mg jt. Nende põlemissaadusteks on tahked ained. Ühed neist (P_2O_5 , MgO , Na_2O jt.) peendisperssed ning tõusevad õhku tiheda suitsu näol, teised (Al_2O_3 , TiO_2) on põlemisprotsessil sulanud olekus.

Paljude orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete põlemissaadused sisaldavad tahkete osakeste hõljumeid (aerosool: t/g) (tahm, oksiidid, soolad jt.).

Sellist dispersset süsteemi (pihussüsteemi) nimetatakse suitsuks. Suits kujutab endast aerosooli – dispersset süsteemi (pihussüsteemi), mis koosneb väga väikestest tahke aine osakestest, (aerosooli t/g tahke faas, gaasifaasiks on õhk), mis hõljuvad dispersse süsteemi gaasitaolises keskkonnas (põlemissaadustes või tema segus õhuga või puhtas õhus). Hõljumiosakeste mõõtmed on piires $10^{-5} - 10^{-8}$ m.

Tahke aine kontsentratsioon suitsus väljendatakse kg/m^3 -s või osakeste arvu järgi mahuühikus (m^3). Dispergeerunud faasi kaaluline kontsentratsioon, mis tavaliselt tulekahjul tekib varieerub laias dispasoonis, alates kümnendikosadest kuni $(6-7) \cdot 10^{-3} kg/m^3$ -ni, mis vastab miljonite tahkete osakeste aurule $1 \cdot 10^{-6} m^3$ suitsus.

Tulekahjul, kus põlevaineteks on näiteks puit ja puuvillane riie oli ruumi erinevates kohtades suitsus tahkete osakeste kontsentratsioon alates $0,1 \cdot 10^{-4}$ kuni $6,5 \cdot 10^{-3} kg/m^3$ -ni.

Suitsus olevad osakesed alluvad kahele teineteisele vastusuunatud jõule: raskusjõule, mis sunnib tahkeid osakesi allapoole suunduma ja settima, ja aerodünaamilisele vastupanujõule. Dispergeerunud (pihustunud) faasi tahked osakesed raadiusega alla

$1 \cdot 10^{-5}$ m saavutavad laskudes kiiresti püsiva kiiruse, kus osakesele mõjuvad aerodünaamilised vastupanujõud ja raskusjõud võrdsustuvad. Kui osakeste mõõtmed on aga sellised, kus dispersiooni keskkonna inertsiga seotud efektid veel ei ilmne, siis on kasutatav Stokes'i seadus.

Siinjuures tuleb meele pidada seda, et Stokes'i seadus kehtib ainult kerakujuliste osakeste puhul. Nende osakeste puhul, mis on geomeetriliselt erinevad keravormist, kasutatakse ekvivalentse raadiuse (keskmistatud) raadiuse mõistet, st kujuteldavad kerakujulised osakeses sadenevad analoogselt reaalsete osakestega.

Mõjuvate jõudude võrdsuse korral on Stokes'i takistus võrdne osakeste efektiivkaaluga antud keskkonnas:

$$6\pi\eta_{dk} v_k r = 4/3\pi r^3 (\rho - \rho')g, \quad (1.18)$$

kus r – osakese (kera) raadius, m;

v_k – osakese lagunemise lõppkiirus, m/s;

ρ – osakese tihedus, kg/m^3 ;

η_{dk} ρ' – vastavalt dispersioonikeskkonna viskoossus ja tihedus, m²/s, kg/m^3 ;

g – raskuskiirendus, m²/s

Välistades suuruse ρ' ($\rho' \ll \rho$) saame kirjutada langemis(sadenemis)kiiruse jaoks võrrandi:

$$v_k = (2g/9\eta_{dk}) r^2 \cdot \rho \quad (1.19)$$

Osakese poolt raskusjõu mõjul läbitud teepikkust l (m) aja τ jooksul saame arvutada valemiga:

$$l = (2g/9\eta_{dk}) r \rho \tau$$

Kui dispergeerunud faasi osakese mõõde on ühismõõduline suitsu keskkonnas olevate molekulide keskmise vabaläbijooksu tee pikkusega, siis gaasi molekulide tõuked osakestele viivad Browni liikumiseni, mis nõ ladestub (liitub) osakeste sadenemisprotsessile. Järelikult annab Browni liikumine dispergeeritud osakestele kineetilise püsivuse (kineetiliseks püsivuseks nimetatakse dispergeerunud osakeste võimet püsida hõljuvas olekus, mitte sadenedes ja jaotudes ruumis (kõrguste suhtes) teatud seaduse järgi).

Suitsu dispersioonifaas kineetilise püsivuse otsustavaks tingimuseks on tema dispersiooniaste. Mida kõr-

gem on dispersiooniasete, seda suuremat mõju avaldab Browni liikumine. Järelikult on seda suurem ka kineetiline püsivus.

Tabel 1.6 on toodud Browni liikumise sadenemis ja resulteerivad kiirused.

Tabel 1.6 Suitsu osakeste sadenemis- ja Browni liikumise kiirused.

| Osakeste raadius, m | Osakeste langemiskiirus Raskusjõu mõjul, m/s | Browni liikumise resulteeriv kiirus, m/s |
|---------------------|---|---|
| $1 \cdot 10^{-6}$ | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | $2,0 \cdot 10^{-6}$ |
| $1 \cdot 10^{-7}$ | $1,2 \cdot 10^{-6}$ | $6,3 \cdot 10^{-6}$ |
| $1 \cdot 10^{-8}$ | $1,2 \cdot 10^{-8}$ | $2,0 \cdot 10^{-5}$ |
| $1 \cdot 10^{-9}$ | $1,2 \cdot 10^{-6}$ | $6,3 \cdot 10^{-5}$ |

Tabelist järeldub, et osakeste langemiskiirus väheneb osakeste raadiuse vähenedes, ent Browni liikumise kiirus kasvab. Arvutused, ka ilma Browni liikumiseta näitavad, et osakesed raadiusega mitte suuremad kui $1 \cdot 10^{-5}$ m sadenevad aeglaselt. Näiteks raadiuse $r = 1 \cdot 10^{-7}$ m puhul ja dispersioonikeskkonna tihedusel $1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ on lagunemis(sadenemis)kiirus:

$$v_k \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ m/s.}$$

Seega on 3 tunni jooksul läbitud maa pikkus umbes $1 \cdot 10^{-6}$ m.

Järelikult on suitsupilve liikumise peamiseks mõjuteguriks tuul, ent selle puudumisel – atmosfäär. Konvektsioon- hoovused, mitte aga raskusjõud.

Suitsul kui disperssüsteemil (pihussüsteemil) on ka agregaatne püsivus disperssete / pihussüsteemide agregaatse püsivuse all (agregaatse püsivuse all mõistetakse dispergeerunud faasi tahkete osakeste võimet hoida selle faasi dispersiooniasetel takistades osakeste vastastikust kokkukleepumist).

See püsivus tekib samanimeliste elektrilaengute olemasolul või osakestel oleva gaasi adsorptsioonikile tõttu. Elektrilised laengud võivad tekkida hõõrdumisest või põlemisel tekkinud ionide adsorptsioonil. Tulekahjul moodustuv suits takistab tuletõrjajate tööd, eriti sisetulekahjudel. Tule kustutamisel püütakse suitsu püsivust eemaldada. Selleks kasutatakse vastavaid suitsuventilaatoreid, mis tekitavad suitsu liikumise. Suitsu liikumisel osakeste omavahelised kokkupõrked soodustavad nende omavahelist kleepumist (koagulatsiooni), selle tagajärjel osakeste mõõtmed suurenevad ning nende eraldumine dispersiooni keskkonnast kiireneb ning suits hajub.

Tahkete osakeste olemasolu tõttu on suits läbipaistmatu. Läbipaistvusastme vähendamine oleneb dispergeerunud osakeste mõõtmetest ja loomusest. Osakesed võivad valgust nii neelata kui ka hajutada. Sellisel juhul, kui suitsus olevate osakeste mõõtmed on tunduvalt väiksemad, teda läbiva valguse lainepikkusest, on hajutatud valguse intensiivsuse kasv võrdeline suitsuosakeste mõõtmetega.

Tulekahju suits halvendab nähtavust, mistõttu on raskendatud tuletõrjajate tegevus ning kogu kustutamistegevus on häiritud. Seetõttu on suur huvi suitsu tiheduse suhtes.

Suitsu tiheduse D_s all mõistetakse suitsu läbinud valguse intensiivsuse (I_l) ja langeva valguse intensiivsuse (I_0) suhet.

$$D_s = I_l / I_0 = \exp(-KG l_{sk}),$$

Kus K – neeldumistegur,

G – suitsu kaaluline kontsentratsioon, kg/m^3 ;

l_{sk} – suitsukihi paksus, m.

Praktikas kasutatakse suitsu tiheduse hindamist suitsu kihi paksuse järgi kasutades etalon-lampi, mille valgus teatud suitsu paksuse puhul muutub nähtamatuks.

Orgaanilise aine põlemisel tekkiva dispersses keskkonnas on peale täieliku ja mittetäieliku põlemise saaduste ka termooksüdatiivse lagunemise saadusi. Nad moodustavad juba põlevaine kuumenemisel kui põlevaine on õhu või hapnikku sisaldava suitsu keskkonnas. See toimub enne leegiga põlemise algust

või ruumi ülemistes osades, kus asuvad kuumenenud põlevained.

Termooksüdatiivse lagunemise saaduste koostis oleneb põlevaine keemilisest loomusest, temperatuurist ja oksüdeerija kontaktist põlevainega (täpsemalt – õhu ülehulgast). Uurimised on näidanud, et hüdroksüülrühmi sisaldavate põlevaine molekulide termooksüdatiivsel lagunemisel moodustub alati vesi. Kui põlevaine koostises on süsinik, vesinik ja hapnik, siis lagusaadustes on enamasti süsivesinikud, alkoholid, aldehüüdid, ketoonid ja orgaanilised happed. Kui eelnimetatud koostis -elementidele lisanduvad kloor või lämmastik, siis leiame suitsus kloorvesiniku (HCl) ja tsüaanvesinikku (HCN) ning lämmastiku oksiide jm. Tabelis 1.7 on andmed, mis selgitavad saaduste koostist olenevalt temperatuurist.

Tabel 1.7 Polüvinüülkloriidist (PVC) plaadi termooksüdatiivse lagunemise gaasilised saadused.

| Materjal | Temperatuur, K / °C | Gaasiliste saaduste kontsentratsioon ($G \cdot 10^6$), kg/m ³ | | | | | |
|-----------|------------------------|---|------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|
| | | HCl | CO | CO ₂ | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ |
| PVC plaat | 573 / 300 | 54 | - | - | - | - | - |
| | 673 / 400 | 55 | 2,0 | 33,0 | - | - | - |
| | 773 / 500 | 53 | 7,5 | 77,0 | 0,2 | 0,4 | 2,25 |
| | 873 / 600 | 55 | 20,0 | 120,0 | 0,37 | 0,62 | 0,11 |

Kloorvesinik eraldub täielikult PVC plaadist juba 573 K (300°C) juures. Teisi lagusaadusi sellel temperatuuril ei moodustu. Temperatuuri tõusuga kaasneb uute saaduste teke, kusjuures mõnede kogus temperatuuri tõusuga suureneb (CO, CO₂), teistel aga väheneb (etaan, C₂H₆). Ühesuguste põlevainete termolagunemise saaduste koosseis on muutlik, oleneb põlemise tingimustest. Seetõttu suitsus olevate koostisosade kontsentratsiooni määratakse katseliselt.

Enamik termooksüdatiivse lagunemise saadustest on põlemisvõimelised. Need on tulekahjul küllaldase õhu juurdevoolu tingimustes tekkinud suitsus suhteliselt väikeses kontsentratsioonis võrreldes täieliku põlemise tingimustes tekkivate põlemissaadustega. Sellistes tulekahju tingimustes, kus õhu juurdevool on piiratud või on tegemist tahkete põlevainete hõõgumisega – suureneb termooksüdatiivse lagunemise ja mittetäieliku põlemise saaduste kontsentratsioon suitsus märgatavalt. Seevastu jälle väheneb täieliku põlemise saaduste kontsentratsioon.

Selline olukord tekitab põlemisvõimelise suitsu, mis puudu olnud õhu juurdevoolul jätkab põlemisprotsessi, siinjuures võib tekkida plahvatusohtlik gaasisegu.

Tule kustutamise praktikas on võimalikud juhtumid, kus tulekahjus olnud ruumi ukse avamisel tekitab juurdetulev õhukogus tugeva plahvatuse (tagasitõmme, backdraft). Õhu kogus seguneb suitsuga, mis sisaldab suurel hulgal mittetäieliku põlemise ja termooksüdatiivse lagunemise põlemisvõimelisi saadusi ning tekitabki plahvatusohtliku kõrgetemperatuurilise gaasisegu. Suitsu koostisosad on inimesele väga ohtlikud.

Suitsu põhiline komponent – CO₂ – ei ole väikestes kogustes inimesele ohtlik: tema 1,5% sisalduse puhul õhus võib inimene olla selles atmosfääris mitmeid tunde erilist kahju kannatamata. Ent kontsentratsioonide puhul 3-4,5% muutub suits ohtlikuks juba pooletunnisel sissehingamisel, kontsentratsioon 8-10% aga põhjustab kiire teadvusekaotuse ja surma.

Teine süsiniku oksüdatsioonisaadus – süsinikmonooksiid CO – ei sisaldu igas suitsus, vaid tekib orgaaniliste põlevainete puhul, eriti suurel hulgal õhu puudusel (mittetäielik põlemine). Süsinikmonooksiid (vingugaas) on surmavalt mürgine. Kui sissehingatavas õhus on vaid 0,4%, siis võib surm saabuda 5 minuti jooksul. CO sisalduse tõttu peab eriti ettevaatlik olema sisetulekahjude puhul, kus kustutustöid tuleb teha isoleerivaid hingamisaparaate kasutades.

Viimastel aastakümnetel on hoogustunud (uute) polümeerimaterjalide tootmine ja kasutamine nii tööstuses, ehitusel kui ka tavalises kodumajapidamises. Selliste ainete põlemissaadustes, suitsus võib olla kloorvesinikku, väävelvesinikku, lämmastikoksiide, vesiniktsüaniidi jm. inimorganismile kahjulikke aineid.

Erinevate ainete põlemisel moodustuvad suitsud ei erine üksteisest mitte ainult koostise poolest, vaid ka värvi ja lõhna poolest.

Suitsu lõhn oleneb peamiselt termooksüdatiivse destruktsiooni saaduste loomusest. Näiteks tekitavad

riie, vill ja nahk ebaseeldiva lõhna, mida põhjustavad moodustunud püridiin, kinoliin, lämmastik- ja väävlühendid. Kummi põlemisel tekkiva suitsu koostises on mitmesugused väävlühendid, mis on samuti ebaseeldiva lõhnaga.

Rasvade põlemisel tekib kirbe lõhnaga akroliin, mis mõjub ka pisaraidtekitavalt ning ärritab hingamiselundeid.

Naftasaaduste suitsus esineb tahm ja spetsiifilist lõhna tekitavad süsivesinikud.

Suitsu värv annab samuti tunnistust põlevaine iseloomust, kuigi ühe ja sama aine põlemistingimustest sõltuvalt võib suits olla eri värvi. Puidu põlemist iseloomustab mustjashall värvus, paberi, heina ja põhu põlengut iseloomustab hallikas-kollane värvus, riide põlemisel – ruuge (helepruun) suits. Naftasaadused põlevad musta suitsu tekitades, eriti must on ta aromaatsete süsivesinike põlemisel. Fosfori põlemine tekitab tiheda valge suitsu.

1.12. Õhu kulu põlemisel

Täielikuks põlemiseks vajalikku minimaalset õhu hulka põlevaine kas massiühiku (kg) või mahuühiku (m^3) kohta, nimetatakse teoreetiliseks õhu hulaks, tähistades seda V_0^0 . Tabelis 1.8 on toodud mitmete põlevainete V_0^0 .

Tabel 1.8

| Põlevaine | 1 kg põlevaine põlemiseks vajalik õhuhulk | | Põlevaine | 1 kg põlevaine põlemiseks vajalik õhuhulk | |
|------------------|---|------------------|--------------|---|------------------|
| | [kg] | [m^3] | | [kg] | [m^3] |
| Atseton | 9,45 | 7,35 | Atsetüleen | 15,4 | 11,9 |
| Benseen | 13,2 | 10,25 | Butaan | 39,8 | 30,94 |
| Bensiin | 15,0 | 11,1 | Vesinik | 3,0 | 2,38 |
| Puit (W=7%) | 5,9 | 4,18 | Vesigaas | 2,86 | 2,2 |
| Kautšuk CK-C | 13,1 | 10,16 | Kõrgahjugaas | 1,37 | 1,06 |
| Petrooleum | 14,8 | 11,5 | Koksigaas | 5,5 | 4,25 |
| Masuut | 13,5 | 10,44 | Metaan | 12,3 | 9,52 |
| Nafta | 14,0 | 10,8 | CO | 3,0 | 2,38 |
| Tolueen | 13,3 | 10,3 | Propaan | 30,6 | 23,8 |
| Turvas (õhkkuiv) | 7,5 | 5,8 | | | |

Tabelis puidu, turba, bensiini, petrooleumi ja vesigaasi kohta toodud andmed on keskmised, kuna nende ainete koostis on muutuv.

Olenevalt põlevaine koostisest on kasutusel erinevad teoreetilise õhu hulga arvutamise meetodid.

1. Põlevaine on individuaalne keemiline ühend.

Vedelate ja tahkete põlevainete vajaliku teoreetilise õhu hulga leidmisel kasutatakse valemit:

$$V_0^0 = (nV)/(n'M), \quad (1.20)$$

Kus n – haüniku ja õhu kilomoolide arv põlemise reaktsioonivõrrandis;

V – gaasi kilomooli maht ($T_0 = 273,15 \text{ K}$ ja $P_0 = 101325 \text{ Pa}$ juures), m^3 ;

M – lähteaine molaarmass;

n' – põlevaine kilomoolide arv põlemise reaktsioonivõrrandis.

Gaasi kilomooli mahu(V) määramisel antud temperatuuril (T) ja rõhul (P) kasutatakse valemit:

$$P_0 / T_0 = PV/T, \text{ millest}$$

$$V = (22,4 \cdot 101325 \cdot T) / 273,15 \cdot P, \quad (1.21)$$

Kus P on gaasi rõhk antud tingimustel, Pa;

T on gaasi temperatuur antud tingimustel, K.

NÄIDE. Leida 1 kg benseeni põlemiseks vajalik õhu kogus 293 K ja 99992 Pa juures.
Koostame benseeni õhus põlemisreaktsiooni võrrandi



Benseeni molaarmass on 78.

Leiame gaasi ühe kilomooli mahu 293 K ja 99992 Pa juures:

$$V = (22,4 \cdot 101,325 \cdot 293) / (273 \cdot 99992) = 24,36 \text{ m}^3$$

Vastavalt reaktsiooni võrrandile 1 kilomooli benseeni põlemiseks kulub
(7,5 + 3,76 · 7,5) = 35,7 kilomooli õhku.

Asetame selle arvulise väärtuse valemisse (1.20) :

$$V_{\text{õ}}^0 = (35,7 \cdot 24,36) / 78 = 11,14 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Gaaside põlemisel leitakse õhu teoreetiline kogus valemiga:

$$V_{\text{õ}}^0 = n/n', \quad (1.22)$$

kus $V_{\text{õ}}^0$ – gaaside põlemisel vajalik teoreetiline õhu kogus, m³/m³.

NÄIDE. Leida 4 m³ atsetüleenil põlemiseks vajalik õhu kogus.



Vastavalt võrrandile kulub ühe atsetüleenil kilomoolile 2,5 + 3,76 · 2,5 = 11,9 kilomooli õhku.

Atsetüleenil põlemiseks vajalik õhu kogus on

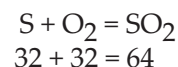
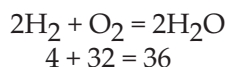
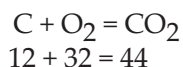
$$V_{\text{õ}}^0 = (11,9 / 1) / 4 = 47,6 \text{ m}^3$$

2. PÕLEVAINE ON KEEMILISTE ÜHENDITE LIITSEGU.

Sellisteks ühenditeks on puit, turvas, kivisüsi, nafta jms. Põlemiseks vajaliku õhu koguse leidmiseks peame teadma segu elemendilist koostist massiprotsentides, st C,H,O,N,S,A,W [%].

See määratakse laboratooriumides.

Valemi leidmiseks kirjutame välja C, H ja S põlemisreaktsioonid ning näitame millistes vahekordades on reageerivad ained:



Seega, kui 12 kg süsiniku põlemisel kulub 32 kg hapnikku, siis 0,01 kg C, st ühe massiprotsendi C kohta tarbitakse (0,01 · 32 : 12) kg hapnikku ja analoogiliselt , 0,01 kg H₂ põlemiseks on vaja ((0,1 · 32 : 4) kg O₂ ja 0,01 kg S põlemiseks on vaja (0,01 · 32 : 32) kg O₂ .

Tähistades kilogrammis põlevaines olevate keemiliste elementide sümbolitega nende (massi)protsendilist sisaldust, saame põlevaine täielikuks põlemiseks vajaliku hapniku hulga kohta sellise võrrandi:

$$[(0,01 \cdot 8) / 3] \text{C} + 0,01 \cdot 8\text{H} + 0,01\text{S} - 0,010 \text{ kg.}$$

Õhus tuleb väljaarvutatud hapniku kohta 77/23 korda rohkem lämmastikku. Seega , 1 kg aine põlemiseks vajalik õhu hulk on:

$$L = [(1 + (77/23))] [((0,01 \cdot 8) / 3) \cdot \text{C} + 0,01\text{H} + 0,01\text{S} - 0,010] \text{ kg,}$$

kus L – antud aine 1 kg täielikuks põletamiseks vajaminev õhu hulk.

Peale ümberkujundamist põlevaine töömassi kohta saame:

$$L = 0,3478 (C/3 + H + S/8 - 0/8) \text{ kg}, \quad (1.23)$$

Et väljendada õhu massi mahuühikutes, tuleb võrrandi (1.23) paremalt poolt jagada õhu tihedusega normaaltingimustel, st $1,293 \text{ kg/m}^3$ – ga.

Tulemuseks saame:

$$V_{\text{õ}}^0 = 0,269 (C/3 + H + S/8 - 0/8) \text{ m}^3/\text{kg}, \quad (1.24)$$

kus $V_{\text{õ}}^0$ on põlevaine põlemiseks vajalik teoreetiline õhu kogus

$$T_0 = 273,15 \text{ K ja } P_0 = 101325 \text{ Pa juures;}$$

C, H, S, O – põlevaines sisalduva C, H, S ja O mass, %.

Katlaagregaadi soojusarvestuse normide järgi – arvutatakse aine põlemiseks vajalik teoreetiline õhu kogus valemiga:

$$V_{\text{õ}}^0 = 0,089C + 0,0333S + 0,265H - 0,0333O \quad (1.25)$$

Näide. Määrata 5 kg turba põlemiseks vajalik õhu hulk.

Turba koostis on: c -40%, H -4%, O -13%, N -20%, A -10%, W -13%.

Õhu koguse määramisel lämmastiku, tuha ja niiskusega ei arvestata, kuna nad ei võta põlemisest osa. 1 kg turba põlemiseks vajalik õhu hulk määratakse valemiga (1.24)

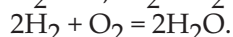
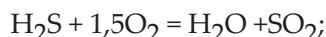
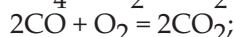
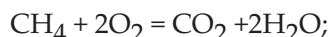
$$V_{\text{õ}}^0 = 0,269 (40/3 + 4 - 13,8) = 4,3 \text{ m}^3/\text{kg}$$

5 kg turba põlemiseks vajalik õhu hulk on $4,3 \cdot 5 = 21,5 \text{ m}^3$.

3. PÕLEVAINENEKS ON GAASIDE SEGU.

Siia ainegruppi kuuluvad kõrgahjugaas, koksigaas, vesigaas, generaatorigaas jt. Kõik nad sisaldavad ühel või teisel määral CO , CH_4 , H_2 , H_2S . Tehniliste gaaside segu koostist väljendatakse tavaliselt mahu-protsentides.

Valemi leidmiseks kirjutame enamlevinud gaaside põlemisreaktsioonide võrrandid.



Kui 1 m^3 metaani põlemiseks kulub 2 m^3 hapnikku, siis võrrandi alusel võime öelda, et $0,01 \text{ m}^3 \text{CH}_4$ so ühe mahuprotsendi põlemiseks on vaja $0,01 \cdot 2 \text{ m}^3 \text{O}_2$.

Sama koguse CO jaoks kulub $0,01/2 \text{ m}^3 \text{O}_2$, H_2 – $0,01/2 \text{ m}^3 \text{O}_2$ ja H_2S – $1,5 \text{ m}^3 \text{O}_2$.

Kui CH_4 , H_2 , CO , H_2S ja O_2 protsendilist sisaldust põlevgaasis väljendada nende keemiliste valemite järgi, siis 1 m^3 gaasi täielikuks põlemiseks kulub hapnikku (m^3):

$$0,01 \cdot 2\text{CH}_4 + (0,01/2)\text{H}_2 + (0,01/2) \text{CO} + 0,01 \cdot 1,5\text{H}_2\text{S} - 0,01\text{O}_2.$$

Õhus tuleb selle hapnikuhulga kohta $79/21$ korda rohkem lämmastikku.

1 m^3 gaasi põlemiseks vajaliku õhu kogus on hapniku ja lämmastiku kogusumma:

$$V_{\text{õ}}^0 = (1 + 79/21) [0,01 \cdot 2\text{CH}_4 + (0,01/2)\text{H}_2 + (0,01/2)\text{CO} + (0,01 \cdot 1,5)\text{H}_2\text{S} - 0,01\text{O}_2$$

Ümberkujundamise järel saame:

$$V_{\text{õ}}^0 = (2\text{CH}_4 + 0,5\text{H}_2 + 0,5\text{CO} + 1,5 \text{H}_2\text{S} - \text{O}_2) / 21, \text{ m}^3/\text{m}^3 \quad (1.26)$$

kus $V_{\text{õ}}^0$ – teoreetiliselt vajalik õhu hulk.

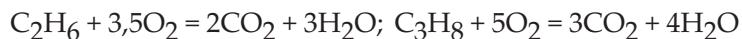
Valemist (1.26) järeldub, et lugejas olevad suurused on hapniku koefitsendid põlemisreaktsiooni võrrandis. Seega, kui gaasisegu koostises on teised põlevkomponendid, siis võib neid panna valemisse vastavate

põlemisreaktsiooni võrrandite koefitsientidega.

Näide. Määrata 7 m³ loodusliku gaasi põlemiseks vajalik õhu kogus tingimustel T = -288,15 K ja P = 101325 Pa. Gaasi koostis on: CH₄-86,5%; C₂H₆-3%; C₃H₈-1%; CO₂-7,3%; N₂-2,2%.
Õhu kogus leitakse valemiga (1.26):

$$V_{\tilde{O}}^0 = 2 \cdot 86,5 + 3,5 \cdot 3 + 5 \cdot 1 / 21 = 8,97 \text{ m}^3/\text{m}^3.$$

Etaani ja propaani koefitsendid saame põlemisreaktsiooni võrrandist:



Viime õhu koguse üle antud temperatuurile:

$$V_{\tilde{O}} = (V_{\tilde{O}}^0 \cdot T) / 273,15 = (8,97 \cdot 288,15) / 273,15 = 9,46 \text{ m}^3.$$

Tavaliselt kulub tulekahjudel õhku aga palju rohkem. Seda erinevust teoreetilise õhukoguse ja tegeliku õhukoguse vahel nimetatakse liigõhuks.

Tegeliku õhukoguse suhet teoreetilisse nimetatakse liigõhuteguriks

$$\alpha_{\tilde{O}} = V_{\tilde{O}} / V_{\tilde{O}}^0, \quad (1.27)$$

kus $\alpha_{\tilde{O}}$ – liigõhutegur.

Liigõhutegurit saame määrata põlemissaaduste koostise gaasianalüüsist. Arvestades, et hapniku kontsentratsioon õhus on 21%, aga tegelikult kasutatud kontsentratsioon on võrdne vahega (21 – O₂), kus O₂ – on vaba hapniku protsendiline sisaldus põlemissaadustes, siit on kerge leida, et liigõhutegur on nende suuruste suhe:

$$\alpha_{\tilde{O}} = 21 / (21 - \text{O}_2), \quad (1.28)$$

Seda kasutatakse liigõhuteguri arvutamisel. Ta annab õigeid tulemusi vaid tingimusel, kus põlemissaaduste maht ilma veeauru arvestamata on võrdne või erineb vähe tarbitud hapniku mahust, mis esineb süsiniku, antratsiidi, kivisöe või teiste tahkete põlevainete põlemisel.

Mittetäielikul põlemisel, st kui põlemissaadustes on CO, H₂, CH₄ vaba hapniku protsendiline sisaldus peab olema vähendatud koguse võrra, mis oleks vajalik mittetäielike põlemissaaduste täielikuks põlemiseks (0,5 mooli O₂ CO oksüdeerimiseks, 0,5 mooli O₂ H₂ oksüdeerimiseks, 2 mooli O₂ metaani täielikuks põlemiseks jne.

Vastavalt sellele valem (1.28) saab järgmise kuju:

$$\alpha_{\tilde{O}} = 21 / [21 - (\text{O}_2 - 0,5\text{CO} - 0,5\text{H}_2 - 2\text{CH}_4)].$$

Väikese lämmastiksisaldusega põlevaine täielikul põlemisel on õhu liigtegur arvutatav valemiga:

$$\alpha_{\tilde{O}} = \text{N}_2 / [\text{N}_2 - 3,76\text{O}_2], \quad (1.29)$$

kus N₂ – lämmastiku sisaldus kuivades põlevsaadustes, %;

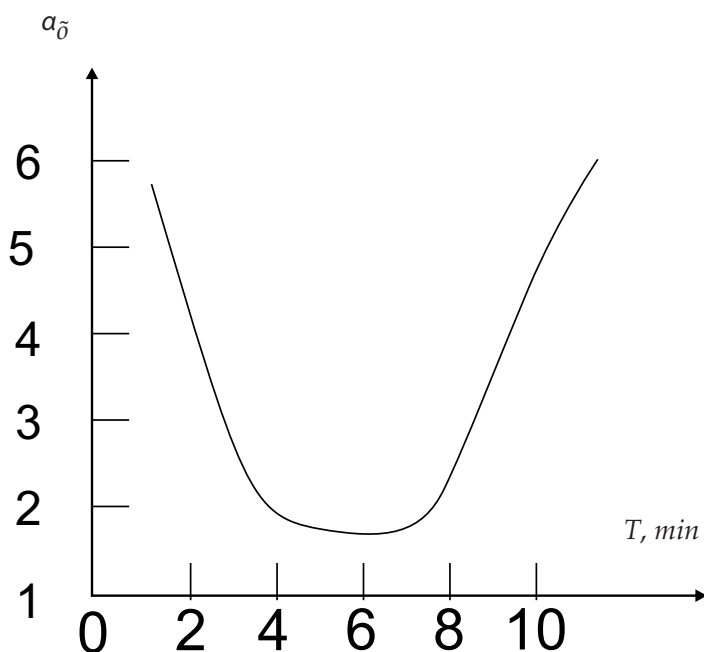
O₂ – lämmastiku kogus (%), mis läheb õhust põlemissaadustesse, liigõhuga.

Mittetäielikul aine põlemisel tuleb murru (1.29) nimetajas olevat suurust, mis iseloomustab hapniku kogust vähendada koguse võrra, mis kulub mittetäieliku põlemissaaduste täielikuks põlemiseks, st 0,5CO + 0,5H₂ + 2CH₄. Siis valem (1.29) omandab sellise kuju:

$$\alpha_{\tilde{O}} = \text{N}_2 / [\text{N}_2 - 3,76(\text{O}_2 - 0,5\text{CO} - 0,5\text{H}_2 - 2\text{CH}_4)], \quad (1.30)$$

$\alpha_{\tilde{O}}$ määramisel valemite (1.29) ja (1.30) puhul ei arvestata põlevaines sisalduva lämmastikuga.

Sisetulekahjude puhul pole $\alpha_{\bar{o}}$ püsiv ning muutub ajas isegi konstantsete õhujuurdevoolu avade puhul. Liigõhuteguri peamisteks muutumispõhjusteks on põlevaine kuju ja olek, tulekahju pindala ja õhu difusiooni tingimused põlemistsooni. Joonisel 1.6 on näidatud $\alpha_{\bar{o}}$ muutus ajas puidu põlemisel mudelhoones.



Joonis 1.6 Liigõhuteguri $\alpha_{\bar{o}}$ muutus ajas puidu põlemisel mudelhoones.

Peale põlengu algust on liigõhuteguri väärtus märkimisväärselt suur, kuna tulekahju pindala ja põleva puidu kogus ei olnud suured. Tulekahju pindala kasvades liigõhuteguri väärtus väheneb, saavutades miinimumi kui tulekahju pindala on saavutanud maksimumi.

Põlevaine põlemismäära suurenedes selle maksimumpindala juures liigõhutegur suureneb ja põlemisprotsessi lõppedes on liigõhuteguriväärtus jällegi maksimumis.

1.13. Põlemissaaduste saagis

Põlevaine massi-või mahuühiku täielikul põlemisel teoreetilise hapnikukogusega ($\alpha_{\bar{o}} = 1$) tekkivate põlemissaaduste mahu arvutamismetoodika oleneb põlevaine koostisest ja agregaatolekust.

1. Põlevaine on individuaalne keemiline ühend.

Sellisel juhul tehakse põlemissaaduste koguste arvutamine põlemisreaktsiooni võrrandi alusel. Tahkete ja vedelate põlevainete puhul kasutatakse valemit:

$$V_{ps}^0 = [(m_{CO_2} + m_{H_2O} + m_{N_2} + m_{SO_2}) \cdot 22,4 / M], \quad (1.31)$$

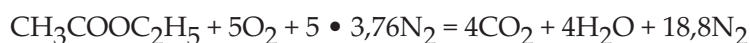
kus V_{ps}^0 – põlemissaaduste maht, m^3/kg ;

m_{CO_2} , m_{H_2O} , m_{N_2} , m_{SO_2} – 1 kilomooli põlevaine põlemisreaktsiooni võrrandis vastavalt

süsihappegaasi, veeauru, lämmastiku ja vääveldioksiidi kilomoolide arv.

NÄIDE. Määrata 1 kg etüülatsetaadi ($CH_3COOC_2H_5$) põlemissaaduste maht ja koostis (mahu %-des) temperatuuril $T_0 = 273\text{ K}$ ja $P_0 = 101325\text{ Pa}$.

Etüülatsetaadi õhus põlemisreaktsiooni võrrand:



Etüülatsetaadi molaarmass on $M = 88$. Seega, 88 kg etüülatsetaadi põlemisel eraldub $4 + 4 + 18,8 = 26,8$ kilomooli põlemissaadusi ja 1 kg etüülatsetaadi põlemisel:

$$V_{ps} = [(4 + 4 + 18,8) \cdot 22,4] / 88 = 6,82 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Määrame põlemissaaduste koostise mahuprotsentides:

$$\text{CO}_2 - (4 \cdot 100) / 26,8 = 15,92 \%$$

$$\text{H}_2\text{O} - (4 \cdot 100) / 26,8 = 15,92 \%$$

$$\text{N}_2 - 100 - 2 \cdot 15,92 = 68,16 \%$$

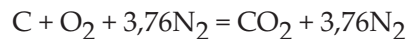
Kui põlevaine on gaas, valem (1.31) lihtsustub:

$$V_{ps}' = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{SO}_2} \quad (1.32)$$

kus V_{ps}' - täieliku põlemise põlemissaaduste maht, m^3/m^3 .

2.. PÕLEVAINE ON KEEMILISTE ÜHENDITE LIITSEGU.

Vedelate ja tahkete põlevsegude, mille elementaarkoostis on teada põlemissaaduste kogumahu ja koostise määramisel lähtutakse üksikelementide põlemisreaktsiooni võrrandist. Selleks koostatakse C, H ja S põlemisreaktsiooni võrrandid ning määratakse 1 kg elemendi põlemisel tekkinud põlemissaaduste mahud. Vastavalt järgneva reaktsiooni võrrandile



Peale 1 kg süsiniku täielikku põlemist sisaldub põlemissaadustes

$$V_{\text{CO}_2} = 22,4/12 = 1,86\text{m}^3; \quad V_{\text{N}_2} = (22,4 \cdot 3,76) / 12 = 7,0 \text{ m}^3.$$

Vastavalt eeltoodule määratakse ka 1 kg väävli ja vesiniku põlemissaaduste mahud. Saadud tulemused on koondatud tabelisse 1.9.

Tabel 1.9 Põlemissaaduste teoreetiline kogus. ($\alpha_0 = 1,0$; $T_0 = 273,15 \text{ K}$; $P_0 = 101325 \text{ Pa}$)

| Aine | 1 kg põlevaine kohta tulev põlemissaaduste maht, m^3 | | | |
|---------|---|--------------|----------------------|---------------|
| | CO_2 | N_2 | H_2O | SO_2 |
| Süsinik | 1,86 | 7,0 | - | - |
| Vesinik | - | 21,0 | 11,2 | - |
| Väävel | - | 2,63 | - | 0,7 |

C, H₂ ja S põlemiseks vajalik hapnik sisaldub õhus. Hapnikku võib sisaldada ka põlevaine ise, sel juhul kasutatakse õhus olevat hapnikku sellevõrra vähem. 1 kg õhus oleva hapniku kohta tuleb 273,15 K ja 101325 Pa juures $(3,76 \cdot 22,4) : 32 = 2,63 \text{ m}^3$ lämmastikku.

Põlevaine võib sisaldada lämmastikku ja niiskust, mis lähevad põlemisprotsessis põlemissaaduste koosseisu. 273,15 K ja 101325 Pa juures 1 kg lämmastiku maht on 0,8 m^3 ja 1 kg veesuru maht 1,24 m^3 .

Tabelis 1.9 toodud andmete põhjal koostatakse valemid põlemissaaduste koguse ja koostise määramiseks. Selliste arvutuste jaoks on vaja teada aine elementaarkoostist.

Põlemissaaduste maht 273,15 K ja 101325 Pa juures võrdub:

$$\text{Veeauru } V_{\text{H}_2\text{O}} = 11,2 H' + 1,24 W';$$

$$\text{CO}_2\text{-l} \quad V_{\text{CO}_2} = 1,86 C';$$

$$\begin{aligned} \text{SO}_2\text{-I} & \quad V_{\text{SO}_2} = 0,7S'; \\ \text{N}_2\text{-I} & \quad V_{\text{N}_2} = 7C' + 21 [H - (O'/8)] + 2,63S' + 0,8N'; \end{aligned}$$

Kus H' , W' , C' , S' , O' , N' - vastavalt vesiniku, vee, süsiniku, väävli, hapniku ja lämmastiku massid (kg-des 1 kg põlevaine kohta).

Üldine põlemissaaduste maht $\alpha_{\tilde{O}} = 1$ puhul on:

$$V_{\text{ps}}^0 = V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2} + V_{\text{N}_2} = 32,2H' + 8,86C' + 3,33S' + 0,8N' + 1,24W' - 2,63O$$

Kui põlemine toimub õhu liias, siis see liigõhk võrdub (273,15 K ja 101325 Pa juures) : (1.33)

$$\Delta V_{\tilde{O}} = (\alpha_{\tilde{O}} - 1) V_{\tilde{O}}^0 \quad (1.34)$$

Lämmastiku üldine kogus (täiskogus) põlemissaadustes moodustab:

$$V_{\text{N}_2}^0 = V_{\text{N}_2} + 0,79(\alpha_{\tilde{O}} - 1) V_{\tilde{O}}^0 \quad (1.35)$$

Liighapniku kogus on:

$$V_{\text{O}_2} = 0,21 ((\alpha_{\tilde{O}} - 1) V_{\tilde{O}}^0) \quad (1.36)$$

Põlemissaaduste täielik maht on

$$V_{\text{ps}} = V_{\text{ps}}^0 + \Delta V_{\tilde{O}} \quad (1.37)$$

Nende põhjal pole põlemissaaduste koostist raske arvutada.

Näide. Määrata 1 kg põhu põlemisel tekkivate niiskete põlemissaaduste kogus (m^3) ja koostis. Põhu koostis on: C-40%, H-5%, O-40,5%, N-1,5%, W-8%, A-5%.

Põlemissaaduste koostis on liigõhuteguri $\alpha_0 = 1$ puhul selline:

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = 11,2H' + 1,24W' = 11,2 \cdot 0,05 + 1,24 \cdot 0,08 = 0,68 [\text{m}^3/\text{kg}] ;$$

$$V_{\text{CO}_2} = 1,86C' = 1,86 \cdot 0,4 = 0,744 [\text{m}^3/\text{kg}] ;$$

$$V_{\text{N}_2} = 7C' + 21 [H' - (O'/8)] + 0,8N' = 7 \cdot 0,4 + 21 [0,05 - (0,405/8)] + 0,8 \cdot 0,015 = 2,686 [\text{m}^3/\text{kg}] ;$$

Põlemissaaduste kogus on:

$$V_{\text{ps}}^0 = V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} = 0,65 + 0,744 + 2,686 = 4,08 \text{ m}^3/\text{kg}$$

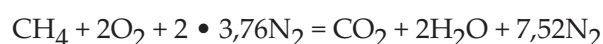
Põlemissaaduste koostis on:

$$\text{CO}_2 - 18,2\%; \quad \text{H}_2\text{O} - 15,9\%; \quad \text{N}_2 - 65,9\%$$

3. PÕLEVAINE ON GAASIDE SEGU.

Gaasisegu põlemisel tekkivate põlemissaaduste kogus ja koostis määratakse lähtudes segu moodustavate komponentide põlemisreaktsiooni võrrandite järgi:

Näiteks metaani põlemisreaktsiooni võrrandit aluseks võttes



moodustub 1 m^3 metaani põlemisel põlemissaaduste gaaside segu, mis sisaldab 1 m^3 CO_2 , 2 m^3 veeauru ja 7,5 m^3 lämmastikku.

Sellises lahenduses saame tulemused ka teiste gaasisegude kohta (tabel 1.10).

Tabel 1.10 Põlevgaaside põlemissaaduste mahud $\alpha_{\tilde{O}} = 1$, $T_0 = 273,15$, $P_0 = 101325$ Pa juures.

| Gaas | 1 m ³ põlevgaasi põlemisel tekkivate põlemissaaduste maht, m ³ | | | | Põlemissaaduste üldkogus, m ³ |
|------------------|--|------------------|----------------|-----------------|--|
| | CO ₂ | H ₂ O | N ₂ | SO ₂ | |
| Vesinik | - | 1,0 | 1,88 | - | 2,88 |
| Süsinikmonoksiid | 1,0 | - | 1,88 | - | 2,88 |
| Väävelvesinik | - | 1,0 | 5,64 | 1,0 | 7,64 |
| Metaan | 1,0 | 2,0 | 7,52 | - | 10,52 |
| Atsetüleen | 2,0 | 1,0 | 9,4 | - | 12,4 |
| Eteen | 2,0 | 2,0 | 11,28 | - | 15,28 |

Selle tabeli abil võib määrata gaaside põlemisel tekkivate põlemissaaduste kogust ja koostist.

NÄIDE. Määrata loodusliku gaasi põlemissaaduste kogus ja koostis kui loodusliku gaasi koostis on selline: CH₄ – 98%, C₂H₄ – 0,6%; CO₂ – 0,1%; N₂ – 1,3%.

Gaasisegu komponentide põlemissaaduste mahud saame tabeli 1.10 abil, arvutades nende osalusprotsenti segus. Tulemused on koondatud tabelisse 1.11.

Tabel 1.11 Põlemissaaduste mahtude arvestus.

| Gaas | CO ₂ , m ³ | H ₂ O, m ³ | N ₂ , m ³ |
|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Metaan | 1 · 0,98 = 0,98 | 2 · 0,98 = 1,96 | 7,52 · 0,98 = 7,37 |
| Eteen | 2 · 0,006 = 0,012 | 2 · 0,006 = 0,012 | 11,28 · 0,006 = 0,068 |
| CO ₂ gaasis | 0,001 | - | - |
| N ₂ gaasis | - | - | 0,13 |

Tabelis 1.11 toodud andmed näitavad põlemissaaduste kogust ja koostist.

Põlemissaaduste summaarne maht on:

$$V_{ps}' = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} = 0,993 + 1,972 + 7,451 = 10,416 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

Põlemisgaaside, mida on uurimiseks võetud tulekahjudel ja mitmetes ruumides sisetulekahjul analüüs näitab, et alati sisaldub nendes märkimisväärses koguses hapnikku. Järelikult, näiteks sisetulekahjudel ei jõua kogu vajaminev hapnik põlemistsooni vaid seguneb põlemisgaasidega ning väljub ruumist koos nendega. Sisetulekahjud toimuvad reeglina küllaldase õhu puudumise tingimustes ($\alpha_{\tilde{O}} < 1$). Tahkete ainete ja põlemissaaduste kontsentratsioon sisetulekahju suitsus on alati väiksem kui põlemistsoonis. See vähenemine on võrdelises sõltuvuses tulekahjul kindlaksmääratud põlemissaaduste lahjendusteguriga h .

Põlemissaaduste lahjendustegur h on võrdne kuivade põlemissaaduste tegeliku mahu (ilma vee aurudeta) ja põlevaine täielikul põlemisel saadava teoreetilise mahu suhtega.

Täielikul põlemisel on h määratav valemiga:

$$h = CO_{2\text{maks}} / CO_2, \quad (1.38)$$

Ja mittetäielikul põlemisel:

$$h = CO_{2\text{maks}} / (CO_2 + CO + CH_4), \quad (1.39)$$

kus $CO_{2\text{maks}}$ – maksimaalselt võimalik CO₂ sisaldus kuivades saadustes, % (kui kütuses on väävlit, siis $CO_{2\text{maks}}$ asendatakse $RO_{2\text{max}} = CO_{2\text{max}} + SO_{2\text{maks}}$);

CO₂, CO, CH₄ – süsihappegaasi, süsinikmonoksiidi ja metaani kuivades põlemissaadustes, %.

Maksimaalne süsihappegaasi sisaldus $CO_{2\text{maks}}$ määratakse lähtudes põlevaine elementaarkoostisest:

$$V_{CO_2} = 1,86 C';$$

$$V_{N_2} = 0,79 V_{\tilde{O}}^0 + 0,8 N',$$

Peale seda arvutatakse CO_{2maks} valemiga:

$$CO_{2maks} = (V_{CO_2} \cdot 100) / (V_{CO_2} + V_N) \quad (1.40)$$

või CO_{2maks} on määratav ka täielikul õhu liias põlemise põlemissaaduste analüüsi tulemusena:

$$CO_{2maks} = (CO_2 \cdot 100) / (100 - \Delta V_{\tilde{O}}^0) = (CO_2 \cdot 100) / (100 - 4,76 O_2) \quad (1.41)$$

Põlevainete puhul, millede kuivade põlemissaaduste maht on lähedane teoreetiliselt vajalikule õhuhulgale, on h ja $\alpha_{\tilde{O}}$ omavahel lähedaste suurusatega. Sellisteks põlevaineteks on puit, riie, kartong, õled, turvas jm.

Suitsu lahjendamisel õhuga toimub üheaegselt suitsu kontsentratsiooni vähenemine ja tema mahu suurenemine.

Suitsu moodustumise intensiivsus on tulekahju pinnaühikult ajaühikus moodustunud suitsu maht ja võrdub:

$$I_s = V_{ps} \cdot h \cdot v_m, \text{ või } I_s = V_{ps} \cdot \alpha_{\tilde{O}} \cdot v_m,$$

kus I_s – suitsumoodustumise intensiivsus, $m^3/(m^2 \cdot s)$;

V_{ps} – põlemissaaduste maht, m^3/kg ;

v_m – massipõlemiskiirus, $kg/(m^2 \cdot s)$.

1.14. Põlemise temperatuur

Põlemistsoonis eralduva soojuse mõjul kuumenevad põlemissaadused kõrge temperatuurini. Eristatakse põlemise kalorimeetrilist, teoreetilist ja tegelikku temperatuuri. Tegelik temperatuur on reaalselt tulekahju tingimustes olev temperatuur.

Põlemisel eralduv soojus läheb osaliselt põlevainete kuumutamiseks, teatud osa kulub kiirgusele ja teistele soojuskadudele. Kuna aine põlemisel esinevad soojuskaod on erinevatel tingimustel erinevad, sedavõrd ka põlemistemperatuurid. Et luua võimalus võrrelda põlevaineid nende võime üle kuumutada ümbritsevaid materjale ja konstruktsioone, selleks ongi kasutusel mõisted põlemise kalorimeetriline ja teoreetiline temperatuur.

Kalorimeetriline temperatuur on selline temperatuur, mille saavutavad täieliku põlemise põlemissaadused, mil kogu põlemisel eraldunud soojushulk on kulunud nendele. Soojuskaod võetakse nullväärtusega.

Põlemise kalorimeetrilist temperatuuri arvutatakse järgmiste püsitingimuste juures:

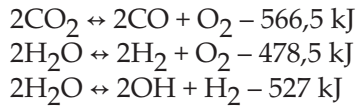
- 1) Õhu ja põlevaine temperatuur on 273,15 K ($0^\circ C$);
- 2) Õhu kogus on võrdne teoreetilisele kogusele ($\alpha_{\tilde{O}}=1$);
- 3) Aine põleb täielikult
- 4) Soojuskadused ei esine (võrdsustatakse nulliga).

Kalorimeetriline temperatuur ei olene põlevaine kogusest vaid ainult tema koostisest. Mõnede põlevainete kalorimeetrilised temperatuurid on toodud tabelis 1.12.

Tabel 1.12 Mõnede põlevainete kalorimeetrilised temperatuurid.

| Põlevaine | Kalorimeetriline temperatuur, K / $^\circ C$ |
|---------------------|--|
| Benseen | 2533 / 2260 |
| Bensiin | 2355 / 2082 |
| Vesinik | 2503 / 2230 |
| Puit (W=40%) | 1883 / 1610 |
| Petrooleum | 2360 / 2087 |
| Looduslik gaas | 2293 / 2020 |
| Freesturvas (W=50%) | 1773 / 1500 |

Teoreetilise temperatuuri arvestamisel võrdsustatakse soojuskaod ümbruskonda samuti nulliga, ent siis erinevalt kalorimeetrilisest temperatuurist arvutatakse põlemissaaduste dissotsiatsiooniks kulunud soojusega:



Põlemissaaduste dissotsiatsiooniga tuleb arvestada ainult juhul kui temperatuur on üle 1973 K / 1700°C. Ainult difusioonisel põlemisel tulekahju tingimustes tavaliselt temperatuur ei ulatu selle piirini.

Kalorimeetrilise temperatuuri arvutamisel lähtutakse põlemisprotsessi soojusbilansi võrrandist (1.42), kus vasak pool näitab soojuse sisenemist, parem pool – väljumist.

$$Q_k = q \quad (1.42)$$

Põlemissaaduste soojussisaldus (entalpia) on:

$$Q = V_{ps} \cdot C_k \cdot T_{põl} \quad (1.43)$$

Kus V_{ps} – põlemissaaduste kogus, m³/kg;

C_k – põlemissaaduste keskmine mahuline soojusmahtuvus, kJ/(m³ • K);

$T_{põl}$ – põlemise temperatuur.

Kuna põlemissaadused koosnevad mitmetest erineva soojusmahtuvusega gaasidest, siis nende soojusmahtuvust võib arvutada selliselt:

$$q = V_{\text{RO}_2} \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot T_{põl} + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T_{põl} + V_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot T_{põl} \quad (1.44)$$

kus V_{RO_2} , $V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{N_2} – põlemissaaduste komponentide kogus, vastavalt

($\text{RO}_2 = \text{CO}_2 + \text{SO}_2$; H_2O ; N_2);

C_{RO_2} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$, C_{N_2} – põlemissaaduste komponentide keskmised soojusmahtuvused:
 CO_2 , SO_2 , H_2O , N_2

($\text{RO}_2 - \text{CO}_2$ ja SO_2 soojusmahtuvused, nende väärtused on ligilähedased teineteisele).

Korrutised $V_{\text{RO}_2} \cdot C_{\text{RO}_2} \cdot T_{põl}$; $V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T_{põl}$ jne. Kujutavad endast põlemissaaduste soojussisalduse (entalpia) muutumist kuumutamisel 273,15 K-st kuni $T_{põl}$ –ni. Põlemissaaduste soojussisaldused (entalpiad) erinevatel temperatuuridel on toodud tabelites 2,3 (LISA). Põlemistemperatuur leitakse temperatuuride valikust sellisel tingimusel, kus põlemissaaduste entalpiate summa on võrdne põlevaine põlemissoojusega. Selleks määratakse põlemissaaduste entalpiad mitmetel temperatuuridel ning valitakse nendest kaks, mille vahel asub põlevaine alumise põlemissoojuse väärtus. Seejärel määratakse otsitav temperatuur leitud temperatuuride väärtuste vahelisel interpolatsioonil. Alltoodud näide illustreerib eeltoodut:

NÄIDE. Määrata petrooleumi põlemise kalorimeetriline temperatuur. Petrooleumi koostis on: C-86%, H-13,7%, S-0,1%, O+N-0,2%.

Määrame petrooleumi alumise põlemissoojuse valemi (1.10) abil ja põlemissaaduse koguse.

$$\begin{aligned}Q_{al} &= 339,4 \cdot 86 + 1257 \cdot 13,7 - 108,9(0,2-0,1) - 25,1(9 \cdot 13,7+0) = \\&= 43221,526 \text{ [kJ/kg]}\end{aligned}$$

Põlemissaaduste kogus (maht), mis eraldub 1 kg petrooleumi põlemisel on:

$$\begin{aligned}V_{\text{CO}_2} &= 1,86 \cdot C' = 1,86 \cdot 0,86 = 1,6 \text{ m}^3 \\V_{\text{H}_2\text{O}} &= 11,2H' = 11,2 \cdot 0,137 = 1,53 \text{ m}^3 \\V_{\text{SO}_2} &= 0,7S' = 0,7 \cdot 0,01 = 0,007 \text{ m}^3\end{aligned}$$

$$V_{N_2} = 7C' + 21H' + 2,63S' + 0,8N' - 2,63O' =$$

$$= 7 \cdot 0,86 + 21 \cdot 0,137 = 2,63 \cdot 0,01 + 0,8 \cdot 0,001 - 2,63 \cdot 0,001 =$$

$$= 8,925 \text{ m}^3$$

Petrooleumi põlemissaaduste summaarne kogus (maht) on:

$$V_{ps0} = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{SO_2} + V_{N_2} = 1,6 + 1,53 + 0,007 + 8,925 =$$

$$= 12,062 \text{ m}^3$$

1 m³ põlemissaaduste keskmine entalpia on:

$$q_{ksk} = Q_{al} / V_{ps}^0 = 43221,526 / 12,062 = 3582,4 \text{ kJ/m}^3$$

Põlemissaadustes moodustab põhiosa lämmastik. Seega tuleb põlemistemperatuuri valikul orienteeruda tema entalpiale. Kuna CO₂ ja veeauru entalpiad on lämmastikust suuremad, siis seetõttu põlemistemperatuur teatud määral alaneb, mida tuleb ka põlemistemperatuuri valikul arvestada. Näeme, et arvutatud entalpiaväärtusele (3582,4 kJ/m³) vastab lämmastiku temperatuurivahemik 2600-2700 K (LISA tabel 3).

Võtame põlemistemperatuuriks 2500 K. Sellisel juhul on põlemissaaduste entalpia selline:

$$CO_2 - 1,6 \cdot 5458,73 = 8733,968 \text{ kJ}$$

$$H_2O - 1,53 \cdot 4459,84 = 6823,555 \text{ kJ}$$

$$SO_2 - 0,007 \cdot 5402,95 = 38,821 \text{ kJ}$$

$$N_2 - 8,925 \cdot 3346,55 = 29867,957 \text{ kJ}$$

Kokku: 45464,301 kJ

Põlemissaaduste entalpia ei või ületada 43221,526 kJ.

Järelikult on tegelik temperatuur alla 2500 K.

Võtame uueks temperatuuriks 2400 K, sellisel juhul on petrooleumi põlemissaaduste entalpia selline:

$$CO_2 - 1,6 \cdot 5185,96 = 8297,536 \text{ kJ}$$

$$H_2O - 1,53 \cdot 4219,75 = 6456,277 \text{ kJ}$$

$$SO_2 - 0,007 \cdot 5123,37 = 35,863 \text{ kJ}$$

$$N_2 - 8,925 \cdot 3183,56 = 28413,273 \text{ kJ}$$

Kokku: 43202,889 kJ

Vastavalt entalpiate väärtustele asub põlemissaaduste temperatuur vahemikus 2400-2500 K. Tõelise temperatuuri saame interpoleerimisel, võttes põlemissaaduste soojusmahtuvuse piires 2400-2500 K konstantseks.

Temperatuuride erinevus 100 K vastab põlemissaaduste entalpiate muutumisele:

$$45464,303 - 43202,889 = 2261,414 \text{ kJ}$$

Petrooleumi põlemissoojuse ja põlemissaaduste entalpia erinevus 2400 K juures on:

$$43221,526 - 43202,889 = 18,637 \text{ kJ}$$

Järelikult on põlemise tõeline temperatuur:

$$T_{põl} = 2400 + [(18,637 \cdot 100) / 2261,414] = 2401 \text{ K}$$

Tulekahju temperatuuri määramise meetodika eeldab, et kõik põlemissaadused on kuumutatud ühe ja sama temperatuurini. Tegelikult on temperatuur tulekahju eri paigus erinev. Kõige kõrgem temperatuur (1200-1500 K / 927-1227°C) on otse põlemistsoonis (leegipiirkonnas).

Tunduvalt madalam on temperatuur kohtades, kus on põlevainest eraldunud kuumad aurud ning gaasid ja põlemissaadused.

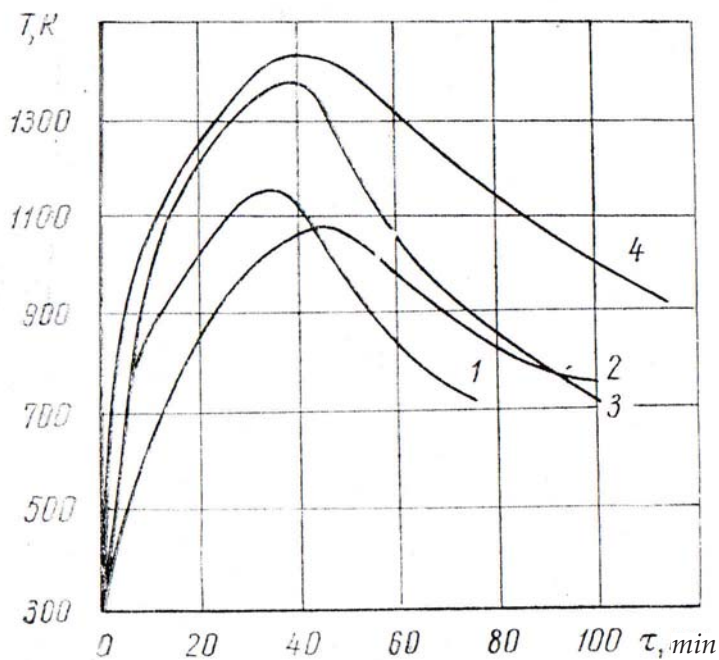
Nii ühes kui teises ruumi kohas oleneb temperatuur põlevaine olekust, kogusest, õhu juurdevoolust ja põlemissaaduste eemaldumisest.

Otsustamaks tulekahju temperatuuri muutumise iseloomu üle ning olenevalt põlemise tingimustest on kasutusele võetud temperatuuri režiimi mõiste. Selle all mõistetakse tulekahju temperatuuri muutumist põlevas ruumis ajast sõltuvalt.

Tulekahju temperatuurirežiim määratakse katseliselt. Näiteks Moskva Tuletõrjeakadeemia uurimisinstiituis kasutati selleks otstarbeks 10 m² suurust ruumi, kuhu oli paigutatud 8 termopaari temperatuuri määramiseks ruumi eri paigus. Kindlaksmääratud ajavahemike järel võeti termopaaride näidud, summeeriti ning jagati kaheksaga (termopaaride arv). Nende näitude alusel joonistati graafik, mis peegeldab tulekahju temperatuurirežiimi. Katseruumi raudbetoonist põrandal asus põlevmaterjal ning tema alla oli monteeritud kaal. See võimaldas määrata koos temperatuuri fikseerimisega ka põlevaine massi kaalu.

Joonisel 1.8 on kujutatud tulekahju temperatuuri muutused ja mitmesuguste põlevainete põlemiskiirused.

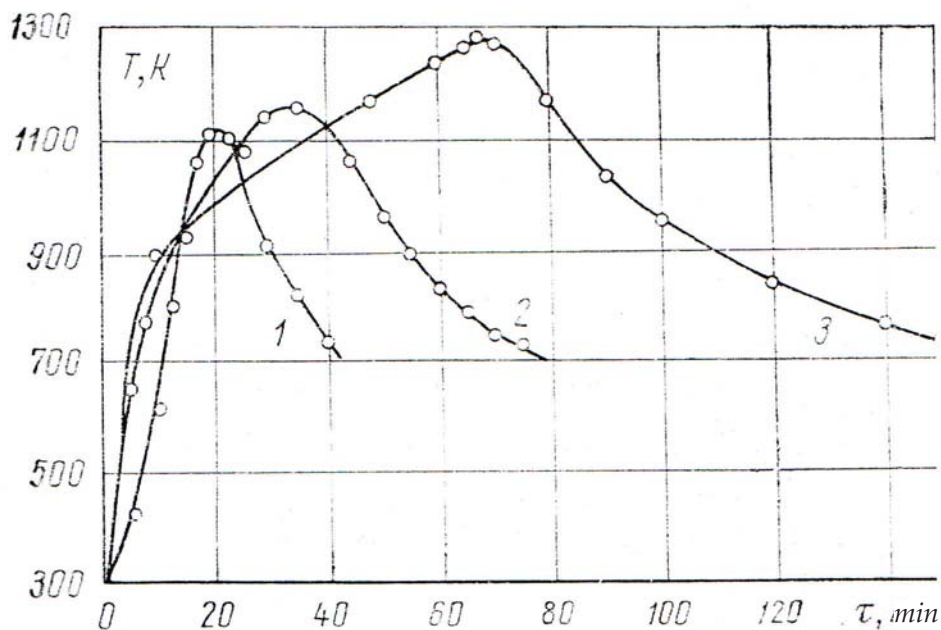
Põlemiskoormuse all mõeldakse ruumi pindalaühiku (1m^2) kohta tulevat põlevaine massi. Katsetel oli see ühesugune – 50 kg/m^2 .



Joonis 1.8 Tahkete materjalide temperatuuri muutused tulekahjul
1 – puit; 2 – triatsetaatkile; 3 – kumm; 4 – kautšuk.

Graafikutelt on näha, et kõikide ainete puhul temperatuur esialgu kasvab aeglaselt, siis saavutab maksimumi ning seejärel langeb. Ruumitulekahju temperatuur oleneb peamiselt soojuskao osa muutusest ja õhu ülehulgast α_0 . Tulekahju algperioodil on soojuskao osa maksimaalne. Põlemispinna suurenedes ja aine massipõlemiskiiruse kasvades soojuskao osa väheneb, selle tagajärjel tulekahju temperatuur tõuseb. Temperatuuri tõus on seotud ka liigõhuteguriga α_0 , mis tulekahju arengu sellel etapil väheneb (vt. joonis 1.6). Põlevainete tulekahju maksimaalne temperatuur võrdsetel põlemistingimustel muutub lineaarses sõltuvuses põlemissoojusega, st mida suurem on põlemissoojus, seda kõrgem on tulekahju maksimaalne temperatuur.

Joonisel 1.9 on näidatud tulekahju temperatuuri muutumine sõltuvalt põlemiskoormusest. Graafikud näitavad, et vaadeldavas põlemiskoormuste vahemikus temperatuuri maksimum ja tulekahju kestvus suurenevad samasuunaliselt olenevalt põlemiskoormuse suurusest. Siinjuures seletub tulekahju maksimaalse temperatuuri tõus ruumi soojuspinge suurenemisega.



Joonis 1.9 Tulekahju temperatuuri muutuse olenevus põlevaine (puit) kogusest. 1-25 kg/m²; 2 – 50 kg/m²; 3 – 100 kg/m².

Lekkinud gaaside ja atmosfääri lendunud vedelike aurude põlemisega kaasneb leek. Tahkete ainete põlemine võib toimuda nii leegiga kui leegita. Kui tahkest ainest eralduvad põlemisprotsessis lenduvad ained (aurud/gaasid), siis tekib põlengul leek. Sellised tahked ained, mille põlemisprotsessis ei teki lenduvaid aineid, siis põlemine on leegita. Sellistes protsessides ei toimu tahke põlevaine üleminek gaasifaasi. Põlevaine põleb ära sõltuvalt difusiooni tasemest ning õhu kokkupuutepinna võimalusest tahke ainega.

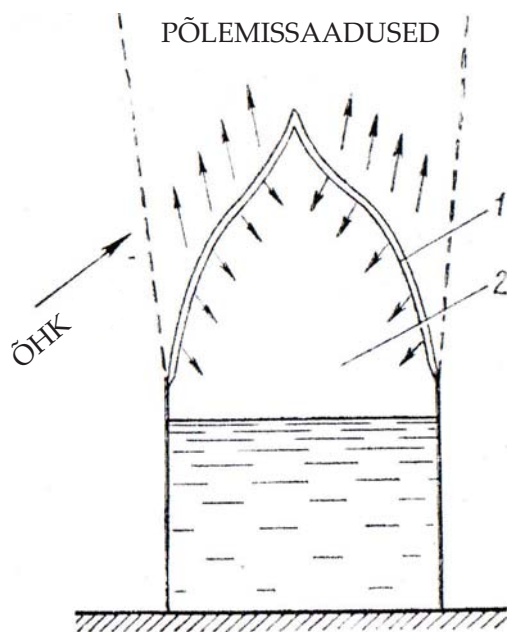
Gaaside ja tahkete ainete leegiga põlemisel toimub õhu ja põlevaine vastastikune difusioon, seepärast nimetatakse sellist leegitüüpi difusiooniseks (difusioonileek).

Homogeensete segude (eelnevalt segunenud) põlemine õhus toimub palju intensiivsemalt, ilma tahma eraldumiseta. Näiteks Bunseni põleti leegi juures (kus põlevad eelnevalt segunenud õhk ja gaas). Sellist leegitüüpi nimetatakse seguleegiks.

Gaaside, vedelike ja tahkete ainete tulekahjudel põlevad eelnevalt mittesegunenud põlemiskomponendid (gaas ja õhk), sellistel juhtudel on tegemist difusioonileegiga.

Olenevalt põlevgaaside juurdevoolu suurusest ja liikumisrežiimist eristatakse laminaarset difusioonileeki (difusioonileek laminaarsel režiimil) ja turbulentset difusioonileeki (difusioonileek turbulenttsel režiimil).

Laminaarne difusioonileek tekib gaasi/aurude väikesemahulisel juurdevoolul (gaasi liikumiskiirus on suhteliselt väike), nt tiku leek, küünla leek, väikese läbimõõduga leek. Seda leegitüüpi on palju uuritud ning temale rakendatud teooriaid kasutatakse sageli turbulentse leegi kirjeldamisel, mida muidu uurida on keeruline. Joonisel 1.10 on näidatud väikese läbimõõduga anumal põleva vedeliku laminaarse difusioonileegi ehitust. Leegis on eristatavad põlemistsoon 1 ja aurude tsoon 2, mis võtab enda alla peaaegu kogu leegi mahu. Samasuguse leegi ehitusega on tegemist gaaside ja tahkete ainete põlemisel, kui gaaside ja aurude liikumine toimub laminaarsel režiimil.



Joonis 1.10 Laminaarse difusioonileegi ehitus.

1 – põlemistsoon; 2 – kuumade aurude ja gaaside tsoon.

Põlemistsoon ehk leegerinne 1 on difusioonileegis suhteliselt õhuke kiht, kus toimub põlemisreaktsioon. Ainete muundumine selles kihis kutsub esile temaga kokkupuutuvates kihtides põlevaine ja õhu molekulaarse difusiooni. Molekulaarse difusiooni liikumapanevaks jõuks on kontsentratsioonide gradiendist tingitud püüd võrdsustada põlemist osavõtivate gaaside ja aurude kontsentratsioone.

Reaktsioonitsoonis eralduv soojus ja temperatuuride gradiendi teke kutsuvad esile soojusvood.

Aine üleminek ühest gaasikihist teise molekulaarsel difusioonil kirjeldab Fick'i võrrand:

$$G = D (dc/dz), \quad (1.45)$$

Kus g – molekulaarse difusiooni voog, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

D – molekulaarse difusiooni tegur, m^2/s ;

dc/dz – difundeeruva aine kontsentratsioonigradiend, mol/m^4 .

Difusiooniteguri ette pannakse miinus märk sellepärast, et kontsentratsioonigradiendi loetakse positiivseks kontsentratsiooni suurenemisel, st ta on suunatud vastu ainevoo liikumissuunale.

Difusioonitegur D on arvuliselt võrdne gaasi kogusega, mis difundeerub läbi pinnaühiku ajaühikus, kui kontsentratsioonide erinevus pinnaühiku kohta on üks.

Gaaside kineetiline teooria annab molekulaarse difusiooni tegurile sellise väljundi:

$$D = 1/3 (\bar{\lambda} \cdot \bar{v}), \quad (1.46)$$

kus $\bar{\lambda}$ – gaasi molekulide keskmine vaba tee pikkus;

\bar{v} – nende molekulide keskmine liikumiskiirus.

Tabelis 1.13 on toodud mõnede aurude ja gaaside õhku difundeerumisel molekulaarsed difusioonitegurid.

Tabel 1.13 Gaaside ja aurude difusioonitegurid $T^0 = 273,15 \text{ K}$ juures.

| Aurud | Difusioonitegur ($D_0 \cdot 10^6$), m^2/s | Gaasid | Difusioonitegur ($D_0 \cdot 10^6$), m^2/s |
|---------------|--|-----------------------------|--|
| Benseen | 7,7 | Butaan | 7,5 |
| Butanool | 7 | Vesinik | 61,1 |
| Dietüüleeter | 7,8 | Hapnik | 17,8 |
| Metanool | 13,25 | Metaan | 19,6 |
| Väävelsüsinik | 8,92 | COdifusioon O_2 -e | 18,5 |
| Tolueen | 7,09 | Propaan | 8,8 |
| Etanool | 10,2 | | |

Kuna aurude ja gaaside põlemisleegi temperatuur on märkimisväärselt kõrgem, siis ka difusiooniteguri väärtused on erinevad siin tabelis toodutest.

Difusiooniteguri olenevus temperatuurist (temperatuuri väikeste muutuste korral) väljendub valemiga

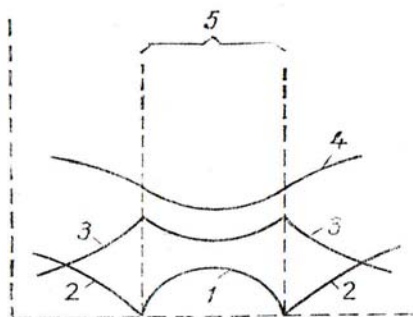
$$D / D_0 = (T / T_0)^n , \quad (1.47)$$

kus n – astmenäitaja (reaalgaasidel on ta 1,7, aurudel 2);

D_0 – difusioonitegur $T_0 = 271,15$ K ja $P_0 = 101325$ Pa juures;

D – difusioonitegur temperatuuril T .

Joonisel 1.11 on näidatud gaaside ja aurude kontsentratsioonide jaotuse skeem laminaarses difusioonileegis ümbritseva õhu keskkonnas. See skeem peegeldab neid difusiooniprotsesse, mis toimuvad leegis.



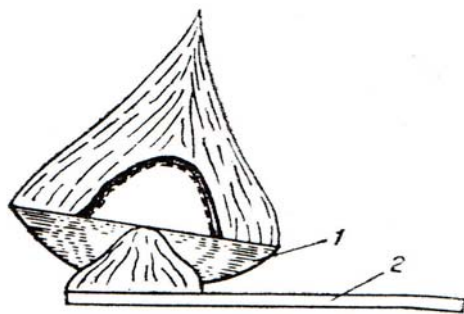
Joonis 1.11 Gaaside ja aurude kontsentratsioonide jaotus laminaarses difusioonileegis. 1-põlevgaas; 2-õhuhapnik; 3-põlemissaadused; 4-lämmastik; 5-põlemistsoon.

Põlemistsoonis moodustunud põlemissaadused difundeeruvad nii õhku, kui ka põlevate aurude ja gaaside tsooni.

Väikese leegi puhul ((joonis 1.11) põleti ava diameeter on $6,53 \cdot 10^{-3}$ m) nad jaotuvad kogu aurude ja gaasitsooni ulatuses, suurema leegimahu korral on nad ainult põlemistsooniga kokkupuutuvas kihis (vt joonis 1.10). Hapniku kontsentratsioon põlemistsoonis langeb kiiresti nullini, kuna ta on täielikult ära kasutatud. Selle tulemusena ei saa hapnik tsooni 2 difundeeruda ning põlemine selles tsoonis puudub.

Põlemise puudumist aurude ja gaaside tsoonis on kerge demonstreerida. Selleks võetakse lame anum (1) diameetriga $(5 \div 6) \cdot 10^{-2}$ m (joonis 1.12), millesse valatakse põlevvedelik ja süüdatakse. Kui tekib stationaarne leek, lähendatakse anuma serva alt (kuum) põlev peerg (2). Sellest tulevad põlemisproduktid painduvad üle serva ja liiguvad üles. Nendega koos ei satu põlemistsooni aga hapnik.

Põlemistsoon puudub. Moodustunud avaust on näha, et aurude ja gaaside tsoonis põlemine puudub. Valgust kiirgav põlemistsoon kujutab endast õhukest gaasikihti.



Joonis 1.12 "Aken" leegi põlemistsoonis 1- anum põlevvedelikuga; 2- põlev peerg.

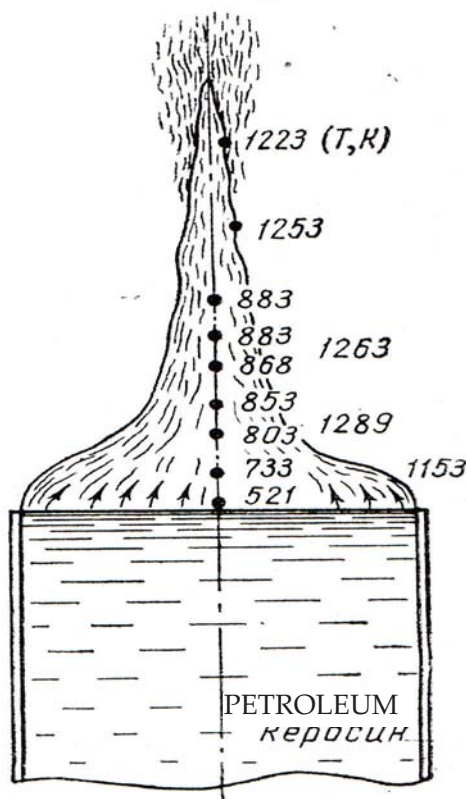
Hapniku kontsentratsiooni gradiendi mõjul toimub hapniku difusioon ümbritsevast õhust. Hapnik ja lämmastik difundeeruvad läbi põlemissaaduste, seetõttu hapniku ja lämmastiku kontsentratsioon väheneb põlemistsoonile lähenedes. Põlemistsooni jõudnud hapnik kulub täielikult ära reaktsioonile siia tsooni difundeerunud põlevaine aurudega, lämmastik aga läbib aurude ja gaasi tsooni. Leegi rindes moodustunud põlevsegu koostis on stöhhiomeetriline (vastavuses redoks reaktsioonile), kuna sellest erinev koostis ei saa haarata püsivat positsiooni.

Näiteks kui oletada, et põlemistsoonis on õhu liig ($\alpha_0 > 1$), siis hapnik hakkab põlemistsoonist difundeerima aurude ja gaaside tsoonis, mis nihutab põlemisreaktsiooni, järelikult ka põlemistsooni leegi sise-

musse. Sel samal põhjusel ei saa põlemistsoon haarata püsivat positsiooni segus, kus on põlevaine liig ($\alpha_0 < 1$), kuna sellisel juhul põlemistsoonis olev põlevaine liig difundeeruks õhu ja põlemissaaduste segusse, sinna nihkuks ka põlemistsoon.

Seega põlevgaasi põlemisel oksüdeerija atmosfääris võib põlemistsoon haarata püsiva positsiooni ruumis, kus luuakse stõhhiomeetriline segu ($\alpha_0 = 1$). Segu koosseis põlemistsoonis muutub leegi kõrguse ulatuses. Leegi alumises osas, kus põlemistsooni tulev õhk ei sisalda põlemissaadusi, moodustub antud põlevainele omane normaalne stõhhiomeetriline segu. Mida kõrgemale leegi alusest, seda rohkem lisandub põlevaine ja õhu segule põlemissaadusi, ja järelikult seda vähem säilub põlevaine ja hapniku stõhhiomeetriline vahekord. Põlemistsooni temperatuur on erinev leegi kõrgust pidi. Leegi alumises osas on põlemistsooni temperatuur minimaalne (joonis 1.13), kuna sellesse ossa tuleval hapnikul ja lämmastikul on tunduvalt madalam temperatuur kui kõrgematel kihtidel. Seal difundeeruvad hapnik ja lämmastik põlemistsooni läbi kuuma põlemissaaduste kihi, seal toimub nende "eelsoojendamine".

Leegi ülaosas põlemistsooni temperatuur langeb ebapiisava hapnikukoguse tõttu, mis on põhjustatud hapniku difundeerumiskiiruse vähenemisest läbi üha pakseneva põlemissaaduste kihi. Seetõttu on leegi ülaosas süsinikurikaste ainete põlemise mittetäielik, mis tekitab rohkesti tahma (must suits!).



Joonis 1.13 Petrooleumi põlemisleegi temperatuurid.

Aurude ja gaaside termilise ettevalmistuse tsoonis on temperatuur tunduvalt madalam kui põlemistsoonis. Eeltoodud joonisel näeme, et temperatuur vedeliku pinnakihi lähedal on lähedane petrooleumi keemistemperatuurile. Aurude temperatuur tõuseb põlemistsoonile lähenedes tänu leegi kiirgusele ja temast läbi difundeeruvate kuumadele põlemisgaasidele. Kuumutamise tagajärjeks on aurude termiline dissotsiatsioon põlemistsooni lähedal. Moodustunud vabad aatomid ja radikaalid liiguvad koos põlemissaadustega põlemistsooni.

Laminaarse difusioonileegi teooria esitasid esmakordselt 1928 a S.Burke ja T.Schumann. Kuna leegis toimuvate difusiooniprotsesside täpne analüüs on väga keeruline, tehti rida lihtsustavaid ettepanekuid. Kokkuleppeliselt moolide arv ei muutu põlemisprotsessis, temperatuur on püsiv, gaaside difusioonitegurid on konstantsed ja võrdsed, vastastikune difusioon toimub ainult radikaalses suunas, gaasi- ja õhu voolukiirused on võrdsed.

Lahendades põlevgaasi ja hapniku difusiooni võrrandi antud alg- ja ääritingimustel saadi olenevus, mida kasutades saadi määrata leegi kõrgust ja kuju. Laminaarse gaasileegi kõrguse arvutamiseks saadi valem:

$$H_e = k_e \cdot (\omega d^2 / D), \quad (1.48)$$

kus H - leegi kõrgus, m;
 ω - gaasi väljumiskiirus põletist, m/s;
 d - põleti diameeter, m;
 D - difusioonitegur, m^2/s ;
 ke - katseline lineaarsustegur.

Kuna ωd^2 on võrdeline gaasi kuluga sekundis, siis valemist (1.48) selgub, et
 $He = (v_s / D)$, (1.49)

kus v_s - põletist väljuva gaasi kulu sekundis, m^3/s ;

Valemist (1.49) järeldub, et leegi kõrgus on võrdeline gaasi sekundikuluga. See teoreetiline seisukoht ühtib hästi katsetulemustega, mis on toodud tabelis 1.14.

Selles katses väljus metaan sisetorust suure läbimõõduga koaksikaaltorusse, kus õhk liikus selles sama keskmise kiirusega.

Tabel 1.14 Gaasi kulu ja metaani laminaarse leegi kõrguse võrdelisus.

| Gaasi kulu ($V \cdot 10^6$), m^3/s | Leegi kõrgus ($H_e \cdot 10^6$), m | Suhe [(H_e / V)] $\cdot 10^{-4}$ |
|---|---|--|
| 5,9 | 8,57 | 1,45 |
| 7,9 | 11,4 | 1,445 |
| 10,4 | 14,8 | 1,425 |
| 12,0 | 18,4 | 1,428 |
| 18,0 | 25,2 | 1,40 |

Teises katses S.Burke ja T.Schumann muutsid sisemise ja välimise toru mõõtmeid, jättes muutmata nende diameetrite suhet. Teooria kohaselt ei tohiks sellisel juhul leegi kõrgus muutuda. Katse kinntas seda, vt. katseandmeid tabelis 1.15.

Tabel 1.15 Leegi kõrgus torude diameetrite muutudes ja püsival gaasivoolul.

| Kulu Õhk | Metaan | Toru diameeter | | Leegi kõrgus |
|---|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| ($V \cdot 10^5$), m^3/s | ($V \cdot 10^5$), m^3/s | Sisemine ($d_s \cdot 10^2$), m | Välimine ($d_s \cdot 10^2$), m | ($H_e \cdot 10^2$), m |
| 4,72 | 1,58 | 0,476 | 0,952 | 2,23 |
| 4,72 | 1,58 | 0,793 | 1,59 | 2,13 |

Väikeste Reynoldsi (Re) arvude puhul saadi analoogseid tulemusi vabalt õhu käes põleva leegi kohta. Teoreetilistest aspektidest lähtudes leiti, et gaasi kiiruse suurenemist leegist lähtuva soojuse toimel kompenseeritakse difusiooniteguri suurenemisega. Seoses sellega ei tohiks gaasi kuumutamine mõjuda leegi suurusele. Läbiviidud katse näitas, (tabel 1.16), et leegi kõrgus tõepoolest muutub vähe gaasi kuumutamisel (põleti diameeter $0,952 \cdot 10^{-2}$ m, gaasi kulu $1,6 \cdot 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$).

Tabel 1.16 Gaaside kuumutamise mõju metaani difusioonileegi kõrgusele.

| Gaasi temperatuur, K | Leegi kõrgus, ($H_e \cdot 10^2$), m |
|----------------------|---------------------------------------|
| 293 | 1,98 |
| 643 | 1,78 |
| 783 | 1,78 |

Katsetulemuste kokkulangevus S.Burke ja T.Schumanni poolt tehtud katsetulemustega näitab, et gaasijoa difusioonipõlemise kiirus määratakse segunemistingimustega (õhk - põlevgaas), st kõige aeglasema protsessi-difusiooni-kiirusega.

On olemas veel küll ligilähedane ent palju kiirem lahendus leegi kõrguse määramiseks, mille esitas vene

teadlane V.Blinov. Leegi difusioonse põlemise tsoonis tekitatakse stöhhiomeetriline segu, mistõttu hapniku kogus d_m , mis puutub kokku statsionaarse leegi elemendiga on võrdne hapniku kogusega, mis kulub gaasilise põlevaine põlemisel, mis on viidud kokkupuutesse sellesama leegi elemendiga samal ajahetkel.

Kui kasutada silindrilise süsteemi koordinaate (z, r) , z -telg on suunatud leegi telje suunas, r tähistab kaugust teljest, ϕ - on vastav nurk, ρ_g ja ω - on vastavalt gaasi tihedus ja gaasivoolu kiirus, g - täielikuks põlemiseks vajalik hapniku kogus $1 \cdot 10^{-3}$ kg põlevgaasi kohta, siis saab kirjutada sellise võrrandi:

$$d_m = \omega \cdot \rho_g \cdot r \cdot g \cdot d\phi \cdot dz \quad (1.50)$$

Hapniku kogust dm saame määrata ka teisel viisil. Selleks tuleb võtta gaasijoas kaks põleti kohal asuvat ning tasaparalleelset teineteisest lõpmata lähedal asuvat ja risti z -teljega tasapinda. Selle kihi raadius on võrdne põleti raadiusega R ja ülespoole suunatud segunemiskiirus on võrdne gaasijoas kiirusega ω . Segunemise ja põlemise arenedes kihi raadius, mis on võrdne leegi raadiusega r hakkab vähenema ja põlemissaadustest moodustuva rõnga laius suurenema.

Nüüd satub hapnik põlemistsooni läbi põlemissaaduste kihi. Arvestades sellega, et hapniku kontsentratsioon selles rõngaskihis on samasugune kui statsionaarses leegis, võime kirjutada järgmise võrrandi:

$$D \left(\frac{d^2c}{dl^2} \right) + \left(\frac{1}{r} \right) \cdot \left(\frac{dc}{dl} \right) = 0,$$

kus l on vahemaa piki raadiust z -teljeni.

Kui võtta hapniku kontsentratsiooni ($l=R$ puhul) võrdseks C_0 -ga (hapniku kontsentratsioon leeki ümbritsevas õhus), siis põlemistsoonis ($l=r$ puhul) on hapniku kontsentratsioon null.

$$dm = D \left(\frac{dc}{dl} \right)_{l=r} \cdot r \cdot d\phi \cdot dz = (D \cdot C_0 / \ln R - \ln r) \left(\frac{1}{r} \right) \cdot d\phi \cdot dz \quad (1.51)$$

(1.50) ja (1.51) järeldeb:

$$\left[(D \cdot C_0) / (\rho_g \cdot \omega \cdot g) \right] dz = r (\ln R - \ln r) dr \quad (1.52)$$

Kui koordinaatide algus asetada põleti avale, arvestades, et $z=0$ leegi raadius $r=R$ ja et

$$\int r \cdot \ln \cdot r \cdot dr = r^2 (1/2) \ln r - (1/4),$$

millest peale (1.52) integreerimist saame

$$- \left[(D \cdot C_0) / (\rho_g \cdot \omega \cdot g) \right] z = 1/4 (r^2 - R^2) + (r^2/2) \ln (R/r), \quad (1.53)$$

(1.53) järeldeb, et leegi kõrgus H_l ($H_l = z$ kui $z=0$) võrdub

$$H_l = \left[(\rho_g \cdot \omega \cdot g) / (4 \cdot D \cdot C_0) \right] R^2 = (\rho_g \cdot g \cdot V_g) / (4 \pi \cdot D \cdot C_0), \quad (1.54)$$

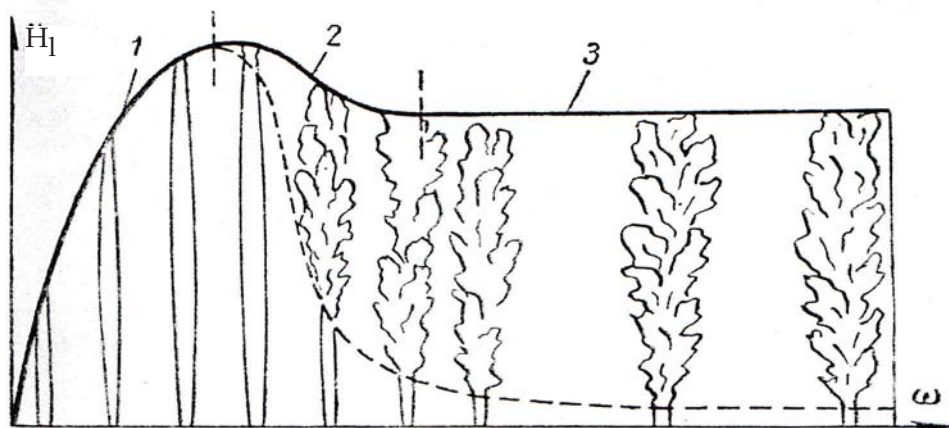
kus V_g - põlevgaasi kulu.

Valem (1.54) on täielikus kooskõlas suhtega (1.49) ja katsetulemustega. Seega tõestavad laminaarse leegi teooria ning katseandmed, et:

1. leegi kõrgus on võrdelises sõltuvuses gaasi- või aurujoo kiirusega;
2. leegi kõrgus on pöördvõrdeline põlevgaasi difusiooniteguriga;
3. mittepõleva gaasi sisseviimine põlevgaasi tekitab leegi kõrguse suurenemise;
4. leegi kõrgus muutub vähe põlevgaasi kuumutamistest;
5. leegi kõrgus ei olene gaasivoolu püsikiirusel toru diameetrist.

1.16. Turbulentne leek

Piisavalt suure gaasi või auru kiiruse korral muutub leegijuga turbulentseks. Seda kinnitavad katseandmed, mille puhul püsiva diameetriga põleti puhul ent gaasi erinevatel kiirustel määrati leegi iseloom ja kõrgus. Joonisel 1.15 (1 osa) on näidatud, et väikestel kiirustel leegi kõrgus on võrdelises sõltuvuses põletist tuleva gaasijoa kiirusega. Sellisel juhul Reynoldsi arv ei ületa kriitilist suurust ($Re < 2300$) ja gaasi liikumine on laminaarne.



Joonis 1.15 Leegi iseloomu muutus (H_l) olenevalt püsiva suurusega diameetriga põletist tuleva gaasijoa kiirusest (ω).

1-laminaarse leegi osa; 2-ülemineku osa; 3-turbulentse leegi osa

Kui gaasi kiirus saavutab Reynoldsi arvu kriitilise väärtuse ($Re > 2300$) täheldatakse leegi ülemise osa (tipu) pulseerimist, mis põhjustab leegi kõrguse kõikumist. Gaasi kiiruse suurenedes leegi pulseeriv osa suureneb, kusjuures leegi kõrgus väheneb (vt. joonis 1.15 2 osa).

Edasisel gaasijoa kiiruse kasvades jääb leegi pulseeriva osa alguse kaugus põleti otsa tasapinnast enam vähem samale tasemele (vt. joonis 1.15 3 osa). Siinjuures muutub leegi kõrgus väga vähe. Sellist nähtust leegi käitumises seletatakse põlevgaasi joa turbulentsiga ($Re > 2300$) ning tema õhuga segunemise iseloomu muutusega.

Turbulentsel liikumisel gaasi voolukiirus igas punktis on muutuv nii suuruselt kui ka suunalt. Üksnes ajaliselt pika ajavahemiku keskmine kiirus on suhteliselt püsiv suurus ω_k . Erinevust selliselt määratud keskmise kiiruse (ω_k) ja hetkkiiruse (ω) vahet nimetatakse pulsatsioonikiiruseks ω' :

$$\omega' = \omega - \omega_k.$$

Pulsatsioonikiiruse suunas voolu ristlõikes toimub aine intensiivne üleminek ühest liikuvast kihist teise eraldiolevate elementaarmahtude kujul. Sellist aine üleminekut nimetatakse turbulentseks difusiooniks.

Analoogselt molekulaardifusiooniga, mis on määratud molekulide keskmise kiiruse v ja vaba teekonna pikkusega λ , iseloomustatakse turbulentset difusiooni pulsatsioonikiiruse ω' ja nn turbulentsi mastaabiga L , mis kujutab endast sellist keskmist vahemaad, mille võrra paigutub ümber gaasi molaarne maht ümbritseva keskkonnaga segunedes (segunemistee pikkus):

$$D_t = \omega' \cdot L, \quad (1.55)$$

kus D_t – turbulentse difusiooni tegur või turbulentse vahetuse tegur.

Valemist (1.48) laminaarse difusioonileegi suhtelise kõrguse kohta (leegi kõrguse suhe tema diameetrisse või põleti diameetrisse) meil on:

$$(H_l/d) = Ke (\omega \cdot d) / D_T \quad (1.56)$$

Analoogselt ka turbulentse difusioonileegi suhteline kõrgus on:

$$H_l/d = K_e (\omega \cdot d) / D_T = K_e (\omega \cdot d) / (\omega' \cdot L) \quad (1.57)$$

Arvestades, et turbulentse leegi kõrgus ei olene gaasivoolu kiirusest (joonis 1.15 3. osa) ja on gaasijoa püsival läbimõõdul (põletidiameeter) jääv suurus, siis suhe H_l/d – on ka jääv suurus

$$(H_l/d) = K_e (\omega \cdot d) / (\omega' \cdot L) = \text{const} \quad (1.58)$$

Katse näitab, et turbulentse difusioonileegi suhteline kõrgus vedelike ja tahkete ainete põlemisel on piires 1,5 kuni 20 m.

Näiteks

Staabeldatud saematerjali $6 \times 6 \text{ m}^2$ mõõdus virna põlengul tulekahju tingimustes on leegi kõrgus 8-12 m.

Autobensiini mahuti põlengul – mahuti diameeter $D = 2,6 \text{ m}$ puhul oli leegi kõrgus $4,4 \text{ m}$, mahuti diameetri $D = 22,9 \text{ m}$ puhul aga 39 m .

Turbulentne leek erineb laminaarsest selle poolest, et tal puudub selgelt piiritletud püsiv leegirinne.

Tema temperatuur on madalam kui laminaarsel leegil, naftasaaduste puhul on:

bensiin - $1473 \text{ K} / 1200^\circ\text{C}$;

traktoripetrooleum – $1373 \text{ K} / 1100^\circ\text{C}$;

diiselmootor – $1373 \text{ K} / 1100^\circ\text{C}$;

toornafta – $1373 \text{ K} / 1100^\circ\text{C}$;

masuut $1273 \text{ K} / 1000^\circ\text{C}$.

Staabeldatud puiduvirnade turbulentne leek on $1473 - 1573 \text{ K} / 1200^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$.

1.17 Leegi kiirgus

Orgaaniliste ainete põlemise leegi kiirgus on põhjustatud kolmeaatomiliste gaaside (CO_2 , H_2O jt.) ja imepisikeste tahkete osakeste kiirgusest. Viimasteks on süsiniku osakesed (tahm), mis moodustuvad põlevate aurude ja gaaside lagunemisel difusioonileegis. Aurud ja gaasid lagunevad põlemistsooni sisenedes, kus nad kuumenevad kõrge temperatuurini. Katsed näitavad, et see aeg mida nad kuumutamistsoonis viibivad on küllaldane nende lagunemiseks.

Põlevainetel on erinevad omadused süsiniku eraldamiseks. See oleneb nii aine elementaarkoostisest kui ka põlemistingimustest.

Näiteks etanooli põlemisel kitsas põletis helendub ainult leegi tipuosa, põleti diameetri suurenedes hakkab helenduma üha suurem ja suurem osa leegist. Benseeni põlemisel kitsas põletis moodustub helenduv leek ilma tahma eraldumiseta, diameetri suurenedes moodustub leegi ülaosas tahm.

Olenevalt oma struktuurilt on süsivesinikud ja teised orgaanilised ühendid võimelised eraldama süsinikku ka erinevalt.

Alkaanide (parafiinide; küllastatud süsivesinike) puhul tahma moodustumise võime kasvab molekulaarmassi suurenemisel, st homoloogilise rea kasvamise suunas.

Alkeenidel (olefiinidel), benseenirea süsivesinikel ja naftaliinirea süsivesinikel (kondenseerunud benseenituumadega süsivesinikud) täheldatakse pöördvõrdelist seaduspärasust.

Ühealuselistel alkoholidel tahma moodustumine suureneb molekulaarmassi suurenemisel. Kahealuselised alkoholid eraldavad tahma võrreldes eelmistega tunduvalt enam.

Hapnikku sisaldavate orgaaniliste ühendite difusioonileegis moodustunud tahma kogus oleneb ühendite hapnikusisaldusest. Mida rohkem on põlevaines hapnikku, seda vähem moodustub vaba süsinikku (tahma) leegi põlemistsoonis, järelikult seda vähem kirkalt helendub leek. Nende leeki nimetatakse mitte-kirkaks leegiks, seevastu kõik süsivesinikud põlevad helenduva nn kirkaga leegiga.

Mõnede orgaaniliste ainete elementaarkoostis ja leegi tüüp on toodud tabelis 1.17

Tabel 1.17 Orgaaniliste ainete elementaarkoostise ja leegi tüüp.

| Aine | Sisaldus aines, massi % | | | Leegi värvus ja tüüp |
|----------------------|-------------------------|--------|---------|----------------------|
| | süsinik | hapnik | vesinik | |
| Sipelghape | 26,0 | 69,5 | 4,5 | sinakas |
| Süsinikmonooksiid | 43,0 | 57,0 | - | sinakas |
| Äädikhape | 40,0 | 53,3 | 6,7 | sinakas |
| Glütseriin | 39,1 | 52,17 | 8,73 | sinakas |
| Glükool | 38,7 | 51,6 | 9,7 | sinakas |
| Metanool | 37,5 | 50,0 | 12,5 | sinakas |
| Etanool | 52,2 | 34,8 | 13,0 | helenduv |
| Äädikhappe anhidriid | 47,0 | 47,0 | 6,0 | helenduv |
| Atseton | 62,0 | 27,65 | 10,35 | Suitsune, tahmane |
| Etüülatsetaat | 64,6 | 24,6 | 10,8 | Suitsune, tahmane |
| Steariin | 75,0 | 13,2 | 11,8 | Suitsune, tahmane |
| Benseen | 92,3 | - | 7,7 | Suitsune, tahmane |
| Atsetüleen | 92,3 | - | 7,7 | Suitsune, tahmane |
| Suhkur | 42,1 | 51,5 | 6,4 | sinakas |

Võrreldes hapnikku sisaldavate põlevainete koostist leegi iseloomuga (tüübiga) näeme, et mittekirgas leek moodustub siis, kui ühendis on ca 50% või enam hapnikku. Madalama hapniku sisalduse korral põlevaine lagunemisel eralduvad süsinikuosakesed püsivad mõne aja vabas olekus, andes leegile omase kollase kirkuse.

Difusioonileegi korral tahma kogus kasvab gaasi kulu suurenedes, kuigi üleminekul turbulentsesse põlemisse tahma kogus väheneb, kuna suureneb põlemis tsooni pindala. Sellega seoses, et kirka leegi kiirgus on peaaesjalikult tingitud ülipeente süsinikuosakeste kiirgusest, sõltub leegi kiirgusvõime temast olevate süsinikuosakeste kontsentratsioonist, mõõtmetest ja temperatuurist.

$$I_k = E_0 \delta T_e^4,$$

kus E_0 – leegi mustusaste;

1. δ - Stefani-Bolzmanni konstant;

2. T – leegi temperatuur.

Nafta ja naftasaaduste põlemise difusioonileegi mustusaste E_0 , nagu katsed näitasid, oleneb mahuti diameetrist ja leegi temperatuurist (tabel 1.18).

Tabel 1.18 Bensini põlemisleegi mustusaste.

| Mahuti diameeter, m | Leegi temperatuur, K / °C | E_0 |
|---------------------|---------------------------|-------|
| 1,30 | 1663 / 1390 | 0,75 |
| 1,30 | 1666 / 1993 | 0,86 |
| 2,60 | 1676 / 1400 | 0,91 |
| 2,6 | 1720 / 1447 | 1,0 |

Mahuti diameetrite juures 2,6 m ja enam võib leegi mustusastet lugeda võrdseks ühega ($E_0 = 1$). Leegi kiirguse intensiivsust tulekahjudel saab määrata seadmega, mida nimetatakse aktinomeetriks. Tabelis 1.19 on toodud staabeldatud saematerjali virnade ($6 \times 6 \times 6 \text{ m}^3$) ja gaasijoa (looduslik gaas) leekide intensiivsuse mõõtmise tulemused tulekahju tingimustes aktinomeetritega.

Tabel 1.19 Puidu ja loodusliku gaasi leegi kiirgusintensiivsus.

| Leegi kõrgus maast, m | Leegi temperatuur, K | Kiirgusintensiivsus kJ / (m ² ·s) kaugusel | | | |
|---|----------------------|---|-------|------|-------|
| | | 10 m | 15 m | 20 m | 25 m |
| Saematerjali staabeldatud virnad (leegi rinne 14 m) | | | | | |
| 12 | 1573 | 13,95 | 11,85 | 8,36 | 4,2 |
| 21,4 | 1573 | 13,95 | 13,3 | 11,2 | 10,45 |
| Gaasijuga (jugaleek) | | | | | |
| 38,3 | 1623 | 8,23 | - | 6,63 | - |
| 43,1 | 1623 | 10,95 | - | 7,19 | - |
| 44,0 | 1623 | 12,55 | - | 8,30 | - |

Leegi kiirgusest tulenev soojushulk on otseses sõltuvuses kiirgusvõimest ja temperatuurist. Kiirgusvõime järgi jaotuvadki leegid – kirkad ja mittekirkad leegid. Tulekahjudel sagedamini kirka difusioonileegiga põlevad orgaanilised ained, mis sisaldavad märkimisväärses koguses süsinikku (puit, nafta ja naftasaadused, riie , plastmaterjalid, rasvad jm.). Mittekirka difusioonileegiga põlevad peamiselt termiliselt püsivad gaasid ja aurud: vesinik, süsinikmonooksiid, metanool jt. Süsinikuvaesed või süsinikku üldse mittedisaldavad ühendid, samuti märkimisväärses koguses hapnikku sisaldavad ühendite. Leek on nõrgalt sinakat värvi.

Tabelis 1.20 on toodud tehniliste kummist toodete põlemise kiirguse intensiivsus.

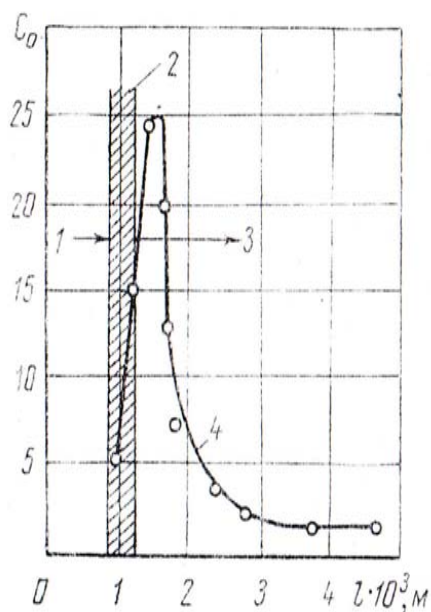
| Leegi kõrgus, m | Leegi temperatuur, K / °C | Kiirgusintensiivsus $\text{kJ} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ kaugusel | | |
|-----------------|---------------------------|--|-------|------|
| | | 4 m | 5 m | 6 m |
| 12 | 1483 / 1210 | 6,97 | 5,4 | 3,84 |
| 20 | 1473 / 1200 | 10,1 | 8,39 | 6,97 |
| 25 | 1473 / 1200 | 11,45 | 8,39 | 6,26 |
| 28 | 1523 / 1250 | 13,6 | 10,78 | 9,13 |

Madal kiirgusintensiivsus kummitoodete põlemisel seletub tugevalt tahmava leegiga.

1.18 Ionisatsioon leegis

Leegi piirkonnas täheldatakse märkimisväärses kontsentratsioonis ionide moodustumist (10^{16} - 10^{17} iooni/ m^3), joonis 1.14

Ioonid moodustuvad gaasides kas väga kõrgel temperatuuril või suure energiasaldusega kvantide või osakeste toimel.



Joonis 1.14 ioonide jaotus leegirindes loodusliku gaasi ja õhu stöhhiomeetrilise segu põlemisel. C_0 – laetud osakeste (ioonide) kontsentratsioon, eV; 1 – traatsondi asend piki tema telge 1-värske segu tsoon; 2-leegi kiirgava osa; 3-põlemissaaduste tsoon; 4-pidevalt laetud osakeste suhtelise kontsentratsiooni jaotuskõver.

Tabel 1.21 Ionisatsioonipotentsiaalid.

| Elemendi järjekorra number | Elemendi sümbol | Ionisatsiooni potentsiaal ($q \cdot 10^{19}$), J | Elemendi järjekorra number | Elemendi sümbol | Ionisatsiooni potentsiaal ($q \cdot 10^{19}$), J |
|----------------------------|-----------------|--|----------------------------|-----------------|--|
| 1 | H | 21,7 | 11 | Na | 9,7 |
| 6 | C | 18,0 | 17 | Cl | 20,8 |
| 7 | N | 23,2 | 19 | K | 6,9 |
| 8 | O | 21,7 | 20 | Ca | 10,0 |

Tabeli 1.21 andmetest nähtub, et H, O, N, C aatomitest elektrone eraldada on vajalik energiakogus vähemalt $16 \cdot 10^{19}$ J ($963,7$ kJ/mol). Nendest elementidest koosnevad orgaaniliste ainete põlemissaadused. Elementaarreaktsioonide endotermiline efekt aga ei ületa $5,6 \cdot 10^{19}$ J.

Järelikult ei saa molekulid, aatomid aga vabad radikaalid leegis märkimisväärselt ioniseeruda lihtsal kuumutamisel ja omavahelistel kokkupõrgetel. Tõenäoline on, et ionisatsiooni allikaks leegis on vahetult põlemistsoonis toimuv keemiline protsess.

Suurimat ionisatsiooni täheldatakse süsivesinike leegis. Ioonide kontsentratsioon sellises leegis on ligikaudu $10^{17} - 10^{18}$ iooni / m^3 , samal ajal vesiniku ja süsinikmonooksiidi leegis on $\sim 10^{11}$ iooni / m^3 .

Tõenäoliselt soodustab ionisatsiooni süsivesinike leegis seal toimuvad keemilised ja muud protsessid (keemoionisatsioon), nende mehhanism on suhteliselt keeruline.

Kui leegile kohaldada elektriline pinge, siis tekib gaasis laetud osakeste suunatud liikumine, millele lisandub korrapäratu soojusliikumine. Gaasis tekib läbiv elektrivool, mille suurus ioniseeritud gaasis määratakse elektrijuhtivuse vahendusel. Statsionaarne leek ristiolevas elektriväljas muundub, kaldudes negatiivse elektroodi poole. Süsivesinike ja metallide K, Na, Mg põlemisel toimub põlemiskiiruse vähenemine ning isegi kustumine.

Tõenäoliselt võib erijuhtudel kasutada elektrivälja tulekahjul ainete põlemise katkestamiseks.

2. PÕLEVAINE SÜTTIMINE

2.1. Oksüdatsiooni ülihapendi teooria

Aine oksüdatsiooniprotsessi, mis toimub õhuhapniku osavõtul tavatemperatuuril nimetatakse **autook-südatsiooniks** (iseeneslik oksüdatsioon). Orgaaniliste ainete autooksidatsioon kiireneb temperatuuri tõusuga. Tõestust on leidnud, et kõikide orgaaniliste ainete oksüdatsioon toimub üle peroksiidsete ühendite vaheastme.

Oksüdatsiooni algstaadiumit iseloomustatakse kui aeglaselt kulgevat etappi. Teatud ajavahemiku jooksul, mida nimetatakse **induktsiooniperioodiks** moodustuvad peroksüüdsed ühendid, mille kontsentratsioon on väga väike. Induktsiooniperioodi lõpuks on oksüdatsioonireaktsiooni kiirus märgatavalt tõusnud ning sellega seoses on suurenenud ka peroksiidsete ühendite kontsentratsioon. Kindlaks on tehtud, et reaktsioonikiiruse suurenemine on põhjustatud induktsiooniperioodil tekkinud peroksiidsetest ühenditest. Induktsiooniperioodi lõpuks on peroksiidsete vaheühendite kontsentratsioon saavutanud maksimumi. Juba 1896-1897 saksa keemik-orgaanik K.Engler ja vene biokeemik A.Bach, uurides aeglast oksüdatsiooni, leidsid teineteisest sõltumata, et enne põlevaine oksüdatsiooni temas olev mitteaktiivne hapnik läheb üle aktiivsesse olekusse moodustades biradikaali:



Biradikaali hapnik, millel on kaks paardumata elektroni on valmis moodustama peroksiide kui põlevaine oksüdatsiooniprotsessi vahesaadusi. Ent reaktsioon (2.1) vajab energiat ca 322,8 kJ/mol. Endotermilise protsessi aktivatsioonienergia on alati võrdne või suurem soojusefektist. Seega peab reaktsiooni (2.1) aktivatsioonienergia olema minimaalselt 322,8 kJ/mol. Sellise aktivatsioonienergiaga reaktsioon peaks toimuma kaduvväikese kiirusega. Seega, kuigi (2.1) tüüpi protsessid on põhimõtteliselt küll võimalikud ei saa nende osavõtuga seletada tavatemperatuuril algavaid reaktsioone, mis viivad isekuumenemisele.

Tegelik oksüdatsiooniprotsess toimub palju keerulisemaid teid pidi. Süsteemi kuumutamisel kuni 400 K / 127°C võivad süsivesinik ja hapnik reageerida sellise skeemi järgi:



Reaktsiooni soojusefekt Q oleneb süsivesiniku RH ehitusest ja on vahemikus 167,6 – 293,3 kJ/mol. Vaatamata sellele, et soojusefekt on küllaldaselt suur, on ta väiksem (2.1) reaktsiooni omast. Järelikult vajab (2.2) reaktsioon vähemat energiat ja kulgeb kiiremini, kui (2.1) reaktsioon. Seda enam toimub sidemete moodustumine (2.1) ja (2.2) reaktsioonide järgi väga harva, kuna energiatarve selleks on väga suur ja selliseid suuri aktivatsioonienergiaid vajavate reaktsioonide kiirused tavatemperatuuril on väga väikesed. Seetõttu on vabu radikaale moodustavates reaktsioonides suur osatähtsus katalüsaatoritel, mis kiirendavad vabade radikaalide – kergesti oksüdeeruvate lisandite – moodustumist, millede koosmõjul hapnikuga tekivad vabad radikaalid või peroksiidid jne.

Süsteemis ühel või teisel viisil tekkinud vabad radikaalid reageerivad edasi juuresoleva süsivesinikuga, eraldades temast vesiniku aatomid ja genereerides uusi vabu radikaale:

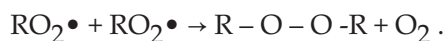
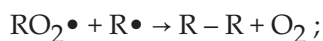


Kus $X \cdot$ - reaktsiooni algstaadiumis tekkinud vaba radikaal

Seega annab süsteemi reaktsiooni algstaadiumis tekkinud vaba radikaal terve rea muundusi, mille käigus üks radikaal laob ning tekivad uued. Selliseid reaktsioone nimetatakse ahelreaktsioonideks.

Radikaalide tekke staadiumit nimetatakse sidemete tekkimise staadiumiks. Reaktsioone, kus hukkub üks radikaal ja tekib teine (näiteks (2.3) reaktsioon) nimetatakse sideme jätkamise staadiumiks. Reaktsioone, kus kahest radikaalist moodustub väheaktiivne molekulaarne saadus, nimetatakse sideme katkemise staadiumiks:



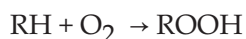


Süsivesinike puhul süsivesinikradikaali tekkel toimub H eraldumine selle C aatomi juurest, kus ta on kõige nõrgemini seotud. Alkaanide puhul (normaalhela korral) eraldub ta metüleenrühmast = CH₂. H eraldumiseks = CH₂ rühmast, näiteks propaanil, on vaja energiat 16,8 – 20,9 kJ/mol vähem kui H eraldumiseks metüleenrühmast –CH₃.

Vabad süsivesinikradikaalid reageerivad aktiivselt hapnikuga, moodustades peroksiidse radikaali RO₂•, mille koosmõjul lähtesüsinikuga moodustub hüdroperoksiid ning reageerub süsinikradikaal R•:



Reaktsioonid (2.4) ja (2.5) on sidemete jätkemise reaktsioonid. Reaktsioonide (2.3) ja (2.5) tagajärjeks on süsivesinikuhüdroperoksiidi moodustumine:



Olenevalt reaktsiooni läbiviimise tingimustest saab igale initsieerimisaktile rohkem või vähem hüdroperoksiide. Mida harvemini rekombineeruvad vabad radikaalid molekulaarseteks saadusteks (st mida harvem toimub sidemete katkemise reaktsioon), seda aktiivsemalt reageerivad radikaalid hapnikuga (reaktsioon 2.4) ja peroksiidsed radikalid süsivesinikega (reaktsioon 2.5), seda “pikem” on muudatuste ahel, seda suurem on hüdroperoksiidide saagis ja kulutatud initsiaatori molekuli kohta, iga ahelate initsieerimisakti kohta.

Hüdroperoksiidide moodustumisega kaasneb soojuse eraldumine. Kuid reaktsiooni soojusefekt (2.6) on liiga väike ja süsteemi isesüttimist sellise õhuatmosfääris toimuva reaktsioonitüübi arvel ei toimu. Temperatuuride juures alla 400 K / 127°C hüdroperoksiidid kuhjuvad. Side – O – O – nendes ühendites on nõrk (~ 167 kJ/mol), seetõttu on hüdroperoksiid võimeline lagunema vabadeks radikaaliseks: oksüidsed, hüdroksiidsed või süsivesinikulised:



Reaktsioone (2.7) ja (2.8) nimetatakse hargnemise kängumisstaadiumideks, kuna ahela hargnemine algab teatud aja pärast, mil põhiahel, mis viib hüdroperoksiidi moodustumiseni, kängub. Moodustunud radikaalid kutsuvad esile uue üksteisele järgnevate reaktsioonide ahela (2.4) ja (2.5). Seega oksüdatsiooni vahesaadustena moodustunud hüdroperoksiidide lagunemine kutsub esile oksüdatsioonireaktsiooni kiirenemise. Sellega seletub oksüdatsioonireaktsiooni kiiruse kiire kasv peale seda kui süsteemi on kogunenud küllaldane kogus hüdroperoksiide. Sellest momendist alates progresseeruv reaktsioon kiireneb ise, kasvab eraldunud soojushulk ja kui soojuse eemaldumiskiirus on väiksem tekkivast soojushulgast, toimubki isesüttimine.

Kõrgematel temperatuuridel (600-700 K / 327°C – 427°C) on süsivesinike oksüdeerumine seotud mitte üksnes hüdroperoksiidide vaid ka aldehüüdide moodustumisega. Need ained moodustuvad paralleelselt ja teineteisest sõltumata.

Peroksiidne radikaal RO₂•, mis tekib reaktsioonil (2.4), laguneb eelnimetatud temperatuuridel alkoholradikaliks (metaani puhul – OH-ks ja aldehüüdiks enne, kui jõuab toimida (2.5) reaktsioon, st reageerida süsivesinikuga ja ära võttes temalt H aatomi moodustades peroksiidi.

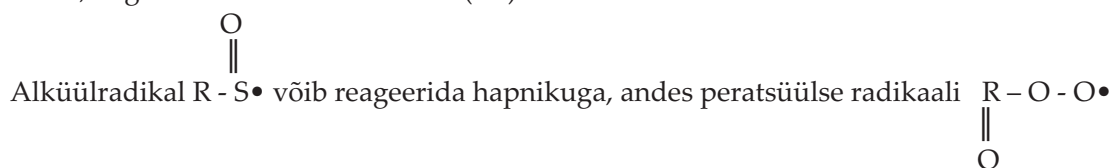
Peroksiidradikaal RO₂• jätkab peaahelat, ent aldehüüd on võimeline osalema uues hargnemise kängumisreaktsioonis suhteliselt madala aldehüüdide C – H sidemeenergia (võrreldes C-H sidemeenergia süsivesinikes) tõttu.



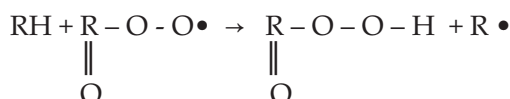
Reaktsiooni (2.9) soojustarve on tunduvalt madalam kui alkaanide oksüdatsioonil.. Seetõttu reaktsioon (2.8) kulgeb temperatuuridel 600-700 K muutuva kiirusega. Aldehüüdide kuhjumine reaktsioonisüsteemis

läheb reaktsiooni (2.4) peaaahela arvel ning omab märkimisväärset tähendust oksüdatsioonireaktsioonil. Kui lõpeb induktsiooniperiood, peroksiidide kontsentratsioon läbib maksimumi, samas kui aldehüüdide kontsentratsioon tõuseb.

Täheldatud on seda, kui viia oksüdeeruvasse segusse aldehüüde, siis kutsub see esile süttimise. See kinnitab seda, et aldehüüdid astuvad väga kergesti hargnemisreaktsioonidesse ja uute ahelate moodustumise, nagu see toimub reaktsioonis (2.9).



Viimase reageerimine süsivesinikuga võib anda perhappe ja radikaali, mis jätkeb ahelat.

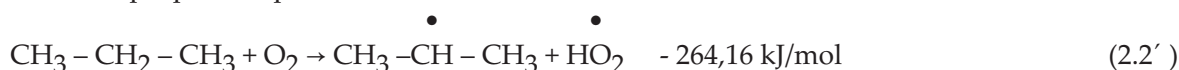


Võrreldes peroksiididega lagunevad perhapped kergemini radikaalideks:

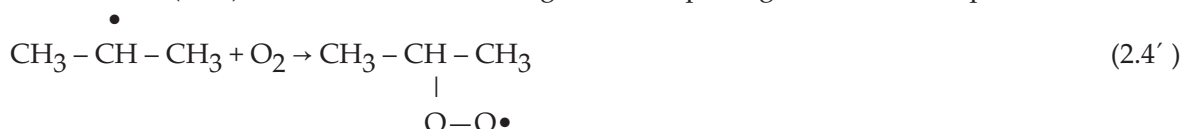


See reaktsioon avab veel ühe hargnemistee süsivesinike oksüdeerumisel. Näitena vaatleme üht propaani oksüdeerumisreaktsiooni:

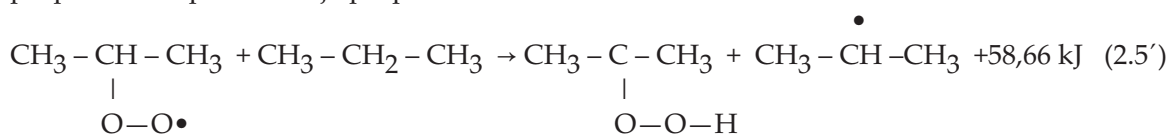
Süsteemi propaan-hapnik kuumutamisel tekib süsivesinikradikaal:



Reaktsioonis (2.2') tekkinud radikaalid reageerivad hapnikuga moodustades peroksiidse radikaali:

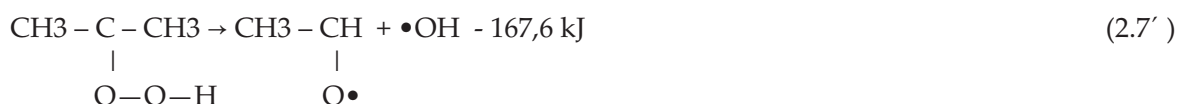


Reaktsiooni (2.4') aktivatsioonienergia on väga väike. Peroksiidne radikaal reageerib propaaniga ja annab propüülhüdroperoksiidi ja propüülradikaali:

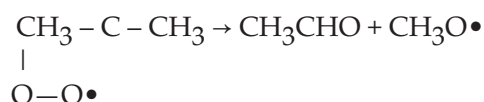


Reaktsiooni (2.2') võib vaadata kui initsieerimisreaktsiooni ja (2.5') reaktsiooni kui ahela jätkamise reaktsiooni.

Propüülhüdroperoksiid on propaani oksüdatsiooni primaarseks saaduseks. Hüdroperoksiidi kuhjumisega kõrvuti toimub ka tema lagunemine:



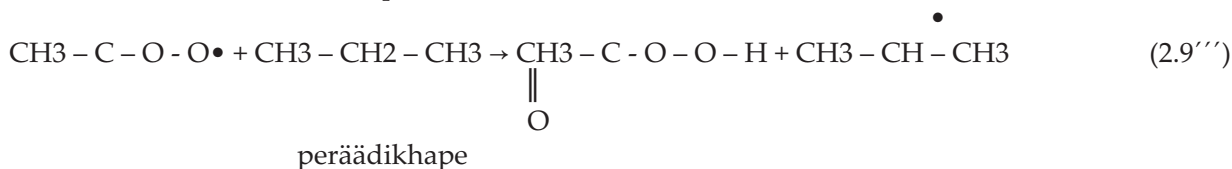
Suhteliselt kõrgetel temperatuuridel (üle 700 K / 4270C) propüüli peroksiidne radikaal laguneb atseetaldehüüdiks ja metoksüradikaaliks:



Moodustunud atseetaldehüüd võtab osa uute ahelate tekkes ja arengus:

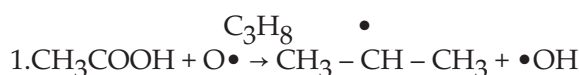


Atsüülperoksiidradikaal

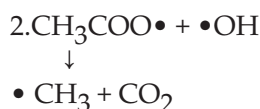


Reaktsiooni (2.9') vaadeldakse kui initsieerimisreaktsiooni, reaktsioonid (2.9'') ja (2.9''') on ahela jätkamise reaktsioonid.

Peräädikhape on võimeline hargnemisreaktsioonideks 1 ja 2:



CH_3COOOH



Metüülradikaal $\cdot\text{CH}_3$ astub ahela jätkamisse. Selline oksüdatsioonimehhanism on kõigil süsivesinikest põlevmaterjalidel.

Seega on oksüdatsioonireaktsioonil keeruline iseloom ja ta kulgeb ahelprotsesside mehhanismi järgi. Aine oksüdeerumise ja isesüttivuse võime oleneb peamiselt süsteemis vabade radikaalide tekkestaadiumi kiirusest ja aktiivsete vahesaaduste (peroksiidid, aldehüüdid jm.) tekkimise võimalusest.

Oksüdatsiooni peroksiidide teooria võimaldab detailiseerida oksüdatsioonimehhanismi, õhuhapniku toimet orgaanilistesse ühenditesse.

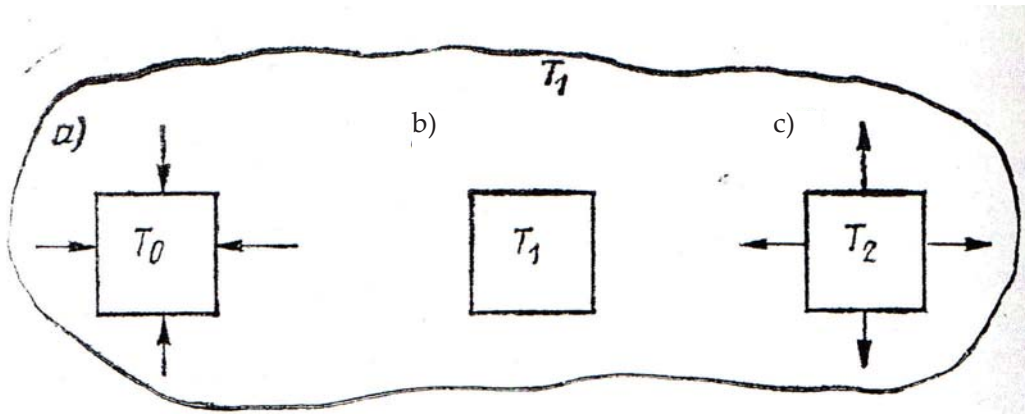
Samuti võimaldab ennetusabinõude väljatöötamine orgaaniliste ainete oksüdatsiooni vältimiseks või aeglustamiseks. See kõik võimaldab välja töötada tuleohutusmeetmed ainete käitlemisel.

2.2. Soojuslik isesüttimine

Põlevainete oksüdatsiooniprotsess läheb teatud tingimustel üle põlemiseks. Ülemineku põhjused on olnud uurimisobjektiks kogu maailma vastavatele teadlastele. Uurimisobjektiks on põlengu teke ja areng. Üldjoontes võib öelda, et aeglane oksüdatsioonireaktsioon läheb üle tormiliseks põlemisreaktsiooniks õhuhapniku osavõtul siis, kui oksüdatsioonireaktsioon saab võimaluse iseseisvaks kiirenemiseks.

Seda oksüdatsioonireaktsiooni isekiirenevat protsessi, mis viib põlemiseni hakati nimetama isesüttimiseks. Kiirenemise põhjuseks on soojuse tekkeprotsessi ülekaal soojuskaotuste protsessist. Järelikult on soojus soojuslikul isesüttimisel üheaegselt nii tulemuseks kui ka põhjuseks. Looduses tekib kõige sagedamini põlemine soojusliku isesüttimise tulemusena, mille aluseks on ahelreaktsioonide mehhanismi järgi kulgev keemiline muundumine. Järgnevalt vaatleme ühte soojusliku (ise)süttimise kvantitatiivset teooriat. Näitena võtame põlevgaaside ja õhu segu, mis asub mahutis mahuga V.

Madalal temperatuuril T_0 (nt 293 K/20°C) põlevgaasi ja hapniku vahelist reaktsiooni praktiliselt ei toimu, kuna on aktiivsete hapniku molekulide osakaal on väike. Oksüdatsioonireaktsiooni käivitamiseks tuleb segu kuumutada palju kõrgemale temperatuurile T_1 ($T_1 > T_{\text{alg}}$, kus T_{alg} on oksüdatsiooni algtemperatuur). Selleks asetatakse mahuti gaasiga T_1 temperatuuriga keskkonda (joonis 2.1).



Joonis 2.1 Põlevsegu (ise)süttimist kirjeldav skeem. a - segu kuumutamine juurdeantava soojusega; b - soojuslik tasakaal; c - segu isesüttimine ja soojuse äravool ümbritsevasse keskkonda.

Teatud aja jooksul saavutavad mahuti ja gaasisegu temperatuuri T_1 ning algab oksüdatsioonireaktsioon, milles eraldub soojus. Soojuse eraldumise kiirus q_1 on määratletud gaasi põlemissoojusega, segu mahuga ja oksüdatsioonireaktsiooni kiirusega:

$$q_1 = Q \cdot v \cdot \omega \quad (2.10)$$

kus q_1 – ajaühikus eraldunud soojushulk, kJ/s;

ω – reaktsiooni kiirus, mol/(m³ · s), $\omega = K_0 \cdot c_1^{\gamma_1} \cdot c_2^{\gamma_2 \cdot E/RT}$;

v – põlevsegu maht, m³.

Asetades selle kiiruse valemi (2.10) võrrandisse, saame:

$$q_1 = Q \cdot v \cdot K_0 \cdot c_1^{\gamma_1} \cdot c_2^{\gamma_2} \cdot e^{-E/RT}, \quad (2.11)$$

kus c_1 – põlevaine kontsentratsioon;

c_2 – oksüdeerija kontsentratsioon;

K_0 – eeleksponentsiaalne tegur;

E – aktivatsiooni energia, kJ/mol;

R – universaalne gaasikonstant, kJ/(mol · K);

γ_1, γ_2 – stöhhiomeetrilised koefitsendid.

Eralduv soojus antakse põlevsegule. Põlevsegu kuumeneb temperatuurini T_2 (joonis 2.1). Niipea kui segu temperatuur ületab mahuti seina ja väliskeskkonna temperatuuri (T_1) kasvõi ühe kraadi võrra algab soojuse äraandeprotsess mahuti seinale ja sealt edasi ümbritsevasse keskkonda. Äraantavat soojushulka ajaühikus võib esimeses lähenduses lugeda võrdeliseks segu ja mahuti seina temperatuuride vahe suhtes:

$$q_2 = \alpha_S (T_2 - T_1), \quad (2.12)$$

Kus q_2 – ajaühikus äraantav soojushulk põlevsegult mahuti seinale, kJ/s;

α – gaasi soojusäraandetegur gaasilt mahuti seinale, kJ/(m² · s · K);

S – mahuti seinte üldpindala, m²;

T – põlevsegu temperatuur, K;

T_0 – mahuti seina temperatuur, K.

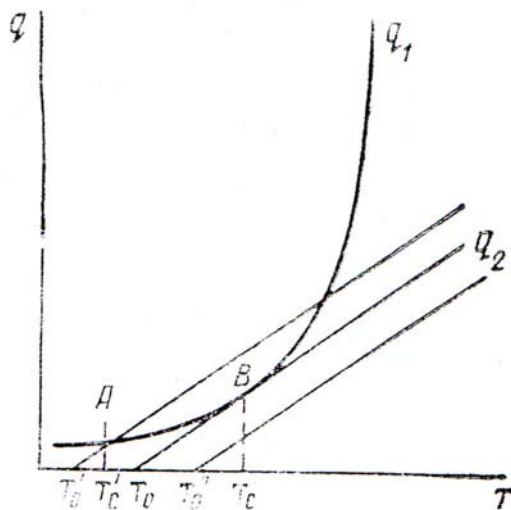
Tekkinud temperatuurivahemik põlevsegu edasisel kuumenemisel saab olenema soojuseeralduse ja soojusäraande kiiruste suhtest.

Kui $q_1 > q_2$, siis segu oksüdeerudes kuumeneb; kui $q_1 = q_2$, siis oksüdatsioon toimub püsival temperatuuril, mille juures tekkis see suhe.

Oletame, et vaadeldavas näites soojuste eraldumine ületab soojuste äraande. Temperatuuri tõusmisel soojuste teke ja eraldus suurenevad ühesuguselt, vastavalt igähe seadusele. Kui põlvsegu temperatuuri tõusmisel kasvab soojuste äraandmine kiiremini kui soojuste teke, siis teatud segu temperatuuril nad võrdsustuvad ($q_1 = q_2$) ja edasine kuumenemine katkeb. Sellist nähtust täheldatakse sageli põlvaine aeglasel oksüdatsioonil või suurel soojusäraandel. Näiteks värskevärvitud õlivärvi kihis toimub oksüdatsiooniprotsess, järelkult eraldub ka soojust, ent meie ei märka kile soojenemist, kuna soojuste äraandmine toimub väga suurelt kile pinnalt. Teras puru ja – laastud samuti oksüdeerudes soojenevad, ent see reeglina ei too kaasa põlemist, kuna oksüdatsioon toimub väga väikese kiirusega.

Kui soojuste tekkimine temperatuuri tõusuga kasvab kiiremini kui soojuste äraande kiirus, siis algab segu

a.



Joonis 2.2 Põlvsegu (ise)süttimise skeem.

Oletame, et oksüdatsioonireaktsiooni tagajärjel mahuti sees tekib ühesugune temperatuur T_m' ($T_m' > T_0'$). Sellisel juhul taandub temperatuuride vahe gaasi ja mahuti vahel nendevahelisele piirpinnale. Kui võtta mahutis olevate reagentide (põlvaine/hapnik) kontsentratsiooni ühtlasena kogu mahuti ulatuses, siis on ka reaktsioonikiirus igas punktis ühesugune. Abstsissitel on mahuti seina ja põlvsegu temperatuur ordinaattel on soojuste tekkimise kiirus q_1 ja eraldumise kiirus q_2 . Graafikul (joonis 22) on soojuste tekkimiskiiruse sõltuvus temperatuurist väljendatud kõveraga q_1 ja soojuste eraldumiskiiruse sõltuvus – kõveraga q_2 . Kui mahuti seina temperatuur tõuseb T_0' kuni T_0'' -ni, siis soojuste eraldumisega kõver q_2 asetub paralleelselt iseendaga (juhul, kui suurus α ei muutu). Soojuste eraldumise sirge tõusunurk määratakse arvulise väärtusega α (S/V), st on seda suurem, mida intensiivsem on soojusvahetus, mis on soojuse eraldumise välistingimustest (suurusest α) ning mida väiksemad on mahuti mõõtmed.

Soojuste eraldumise sirge asukoht koordinaatides muutub olenevalt mahuti seina temperatuurist (T_0' , T_0 , T_0''). Mahutis olev segu, seinatemperatuuriga T_0' soojeneb temperatuurini T_m' . Soojenemine saab toimuda üksnes siis, kui oksüdatsioonil tekib rohkem soojust kui eraldub läbi seina, st soojuste teke kiirus ületab eralduskiiruse ($q_1 > q_2$). Segu soojenemine katkeb kui temperatuur on tõusnud T_a' -ni. Joonisel 2.2 on see temperatuur punktis A, st ($q_1 = q_2$). Temperatuuril T_a' läheb segu püsivasse soojusliku tasakaalu olekusse, st reaktsioon toimub püsival temperatuuril. Kui siinjuures ei muutu reageerivate ainete kogus, siis ta püsib ka püsival kiirusel. Üldiselt hakkab reaktsiooni kiirus küll langema, sest reageerivate ainete kontsentratsioon väheneb.

Juhul kui mingitel tingimustel segu kuuenes temperatuurini üle T_a' , siis soojuste eraldumise kiirus osutub tekkekiirusest suuremaks ja segu jahtub temperatuurini T_c' . Seega segu algne soojenemine temperatuurini T_0' -ni kutsus esile väikese isekuumenemise kuni temperatuuri tõusuni T_a' , peale seda hakkas segu jahtuma mahutis olevate reagentide kontsentratsiooni vähenemise tõttu.

Eeltoodust järeldub, et põlvsegu oksüdatsiooniprotsess mahuti seina temperatuuril T_a' -ni ei või minna üle põlemiseks, kuna puuduvad segu progresseeruva piiramatult isesüttimise tingimused.

Oksüdatsioonireaktsiooni kiiruse suurendamiseks, järelkult ka soojuste teke intensiivistamiseks on vaja segu kuumutada palju kõrgemale temperatuurile kui T_0' (nt kuni T_0 -ni). Temperatuuri tõusul soojuste teke kõver koordinaatide q_1 -T suhtes jääb samale kohale, aga soojuste eralduse sirge nihkub paremale.

Tema tõusunurk abstsiss-telje suhtes jääb endiseks, kuna suurus $\alpha(S/V)$, vastavalt lubatud kõrvale kalletele ei muutu.

Mahuti seinte temperatuuril T_0 segu kuumeneb kuni temperatuurini T_m . Segu iseeneslik soojenemine kuni T_m -ni on võimalik tänu sellele, et soojuse tekkekiirus on suurem äraande kiirusest ($q_1 > q_2$). Joonisel 2.2 temperatuuril T_m vastab punkt B, mis on moodustunud sirge q_2 kokkupuutest kõveraga q_1 . Punktis B ei ole soojuslik tasakaal ($q_1 = q_2$) püsiv, kuna segu temperatuuri väikene üleolek T_m -st viib soojuse tekke üleolekule soojuse äraande suhtes ning järelikult ka segu progresseeruvale isekuumenemisele, mis lõpeb põlemisega.

Kõik see on võimalik üksnes juhul, kui mahuti seinte temperatuur on lõpmata väikese suuruse võrra suurem temperatuurist T_0 . Seega kõik temperatuuri T_0 ületavad mahuti seina temperatuurid viivad isesüttimiseni ja järelikult ka põlemiseni.

Näiteks mahuti seinte temperatuuril T_0'' soojuse äraande sirge läheb soojuse tekke kõverast allpool, mitte kuskil teda puudutades. See tähendab, et soojuse tekke kiirus segu oksüdatsioonist tulenevalt temperatuuril T_0'' on alati suurem soojuse äraandest ning segud sellel temperatuuril on võimalised progresseeruvalt ise kuumenema temperatuurini, mil nad hakkavad põlema.

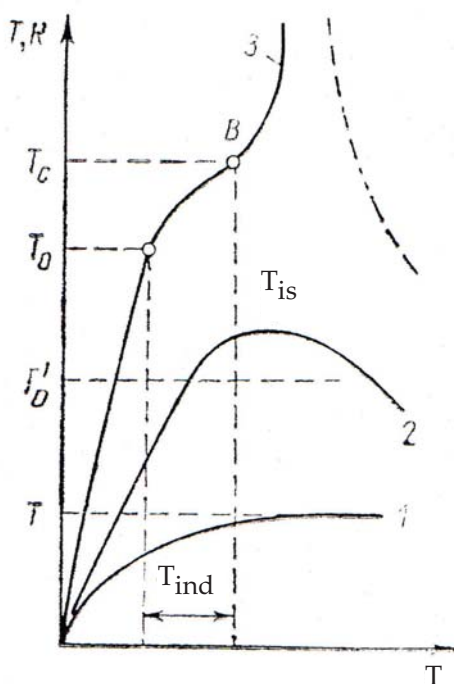
Punktis B realiseerub soojuse tekke ja äraande kiiruste võrdsus ($q_1 = q_2$) ning nende kiiruste temperatuurist sõltuvuse võrdsus ($dq_1/dT = dq_2/dT$). Need kaks võrdsuse tingimust määravad üheselt segu temperatuuri väärtuse, mis iseloomustab selle segu ja selle mahuti isesüttimise tingimuste piirid. Madalaimat segu temperatuuri, mille juures saavutatakse eelnimetatud suuruste võrdsus, nimetatakse segu isesüttimise temperatuuriks (T_{is}).

Temperatuuri T_{is} on katsetingimustes raske määrata väga kiirete segu temperatuurimuutuste tõttu mahuti sees. Seetõttu T_{is} määramisel ei mõõdeta mitte teda vaid mahuti seinte temperatuuri T_0 , mille puhul on võimalik segu isekuumenemine temperatuurini T_{is} .

Alates mahuti seina temperatuurist üle T_0 muutub segu statsionaarne kuumutamine võimatuks, segu kuumeneb progresseeruvalt, reageerib ning protsess läheb üle põlemiseks.

Tingimus ($q_1 = q_2$) võib kehtida ka allpool T_0 (nt, T_{is}'), mis ei vii isesüttimiseni. Joonisel 2.2 vastab selline olek punktile A. Selles punktis on $q_1 = q_2$, kuid nende tuletised temperatuuri järgi ei ole võrdsed. Isesüttimine algab siis, kui realiseeruvad mõlemad tingimused: $q_1 = q_2$ ja $dq_1/dT = dq_2/dT$.

Joonisel 2.2 vastab sellele süsteemi olekule punkt B. See tekib sirge q_2 kokkupuutel kõveraga q_1 . Vaadeldud graafikut saab kujutada ka põlevaine temperatuuri muutumises ajas (joonis 2.3).



Joonis 2.3 Põlevsegu temperatuuri muutus ajas tema kuumutamisel.

- 1 – aine temperatuuri muutus õhu temperatuuril T ;
- 2 – aine temperatuuri muutus kuni T_{is}' -ni õhu temperatuuril T_0' ;
- 3 – aine temperatuuri muutus kuni T_{is} -ni õhu temperatuuril T_0 ;

Kui põlevaine asub õhu käes, mis on kuumutatud alla oksüdatsiooni esilekutsuvat temperatuuri (mõnedel ainetel alla lagunemistemperatuuri, siis aine temperatuur muutub kõvera 1 järgi. Kõver 1 näitab, et aine temperatuur sel juhul tõuseb aeglaselt ja teatud aja jooksul saavutab õhu temperatuuriga (T) võrdsuse. Sel juhul ei ületa aine temperatuur ümbritseva õhu temperatuuri, st põlevaine käitub sellistel temperatuuridel kui mittepõlev aine. Kui aga õhku kuumutada aine oksüdatsioonireaktsiooni temperatuurist (T_0') kõrgemale, muutub aine temperatuur kõvera 2 järgi. Kõver 2 näitab, et põlevaine temperatuur, saavutanud õhuga võrdse temperatuuri ei jää temaga võrdseks, nagu eelmises näites, vaid tõuseb ja saavutades maksimumi T_{is} hakkab langema.

Sellise temperatuuri muutus seletub oksüdatsioonil eralduva soojusega ning soojuse tekke kiiruse ülekuga kuni aine kindla temperatuurini soojuse äraande kiirusest.

Kui õhu temperatuur on veelgi kõrgem (nt võrdne T_0 -ga), siis näitab kõver 3 temperatuuri muutumist. Kõver 3 näitab, et oksüdatsioonil tekkiva soojuse arvel tõuseb aine temperatuur suhteliselt aeglaselt üle õhu temperatuuri ning saavutab punkti B, peale seda toimub temperatuuri kiire kasv kuni põlemistemperatuurini.

Vaadeldud isesüttimise soojuslik protsess gaasisegu näitel pole iseloomulik mitte ainult põlevaurudele ja – gaasidele vaid laieneb ka tahketele ainetele. Kui viia põlev tahke aine tükike kõrgtemperatuurilisse keskkonda, siis kuumutamisel tema temperatuuri tõusmisel lagunemistemperatuurini algab gaaside ja aurude eraldumine. Segunedes õhuga moodustavad nad atmosfääris põlevsegu. See segu kuni eeltoodud isesüttimise soojusteoorias toodud tingimuste saavutamiseni hakkab kuumenema ja süttib.

2.3. Isesüttimise temperatuur

Segu temperatuur punktis B on isesüttimise (autoignition, selfignition, spontaneous firing) temperatuur. Selles punktis sirge q_2 puudutab kõverat q_2 . Nagu nähtub jooniselt 2.2 eraldab mahuti seina temperatuur T_0 temperatuuri piirkonna, kus segu võib iseeneslikult kuumeneda süttimata, temperatuuripiirkonnast, kus segu isekuumenemine toimub progresseeruvalt kuni süttimiseni. Seega on mahuti seina temperatuur T_0 segule piiriks ja puutepunkt B määrab isesüttimise tingimused. Nendeks tingimusteks on soojuse tekke ja äraande kiiruse võrdsus, st $(q_1)T_{is} = (q_2)T_{is}$ ja nende suuruste kiiruse temperatuurist olenemise võrdsus:

$$(dq_1/dT)T_{is} = (dq_2/dT)T_{is}$$

Nendest tingimustest on võimalik määrata isesüttimise temperatuuri T_{is} .

Kasutades reaktsioonikiiruse ja soojuse tekke võrrandit, leides nende väärtuste tuletised, saame:

$$Q \cdot V \cdot k_0 \cdot c_1^{\gamma_1} \cdot c_2^{\gamma_2} \cdot e^{-E/RT_{is}} = \alpha \cdot S (T_{is} - T_0) \quad (2.13)$$

$$c_1^{\gamma_1} \cdot c_2^{\gamma_2} \cdot [E/(R \cdot T_{is}^2)] \cdot Q \cdot V \cdot k_0 \cdot e^{-E/RT_{is}} = \alpha S \quad (2.14)$$

Võrrandite (2.13) ja (2.14) jagamine annab sellise suhte:

$$RT_{is}^2 / E = T_{is} - T_0, \text{ millest isesüttimise temperatuuri määramiseks saame ruutvõrrandi:}$$

$$T_{is}^2 - (E/R) T_{is} + (E/R)T_0 = 0$$

Väikseim juur sellest võrrandist kujutabki endast isesüttimise temperatuuri:

$$T_{is} = (E / 2R) - [E / (2R)] \sqrt{1 - [(4RT_0) / E]}$$

Aktivatsioonienergia on reeglipäraselt suurem kui 84 kJ/mol ja isesüttimise temperatuur on tavaliselt alla 1000 K/ 727°C.

Järelikult,

$$[(4RT_0)/E] < 0,4 \quad \text{ja mitte suurt viga tehes, võib võrrandi}$$

$$\sqrt{1 - [(4RT_0)/E]} \quad \text{jaotada astmetena ning saades } T_{is} \text{ jaoks ligikaudse võrrandi:}$$

$$T_{is} = [E/(2R)] - [E/(2R)] [1 - [(2RT_{is})/E] - [(2RT_0^2)/E^2]]$$

Kui piirduda rea kahe liikmega, saame võrrandi:

$$T_{is} = T_0 + [(RT_0^2)/E]$$

Seega plahvatuseelne kuumutamine on :

$$\Delta T = T_{is} - T_0 + [(RT_0^2)/E]$$

Kui mahuti seina temperatuur T_0 on madalam isesüttimise temperatuurist enam kui suuruse $(RT_0^2)/E$ võrra, ei ole soojuslik isesüttimine võimalik ning vastupidi,

ning vastupidi,

kui $\Delta T > (RT_0^2)/E$, siis soojuslik isesüttimine võib toimuda (aga ei pea! A.T.).

Erinevate T_0 ja aktivatsioonienergiate E väärtuste puhul on plahvatuseelne kuumutamine ka erinev.

Ent suurus ΔT ei ületa kunagi mõnekümneid kraade.

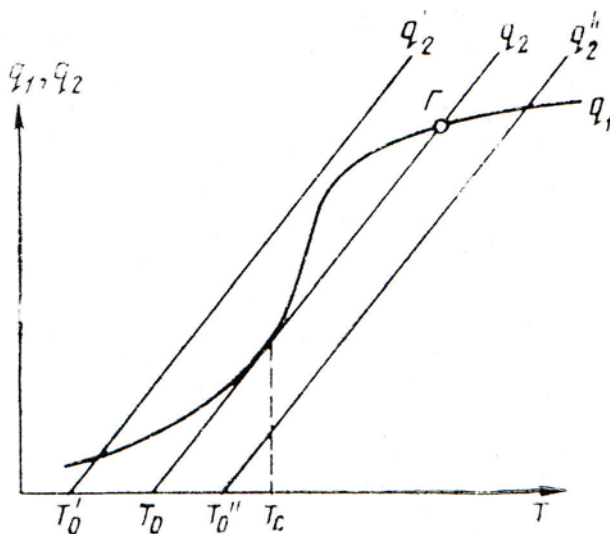
Näiteks $T_0 = 600 \text{ K} / 327^\circ\text{C}$, $E = 83800 \text{ J/mol}$ ja $R = 8,38 \text{ J} (\text{mol} \cdot \text{K})$ puhul:

$$\Delta T = T_{is} - T_0 = (8,38 \cdot 600^2) / 83800 = 36 \text{ K}$$

Seetõttu isesüttimise temperatuuriks võetakse tavaliselt väikseim mahuti seina temperatuur, mille puhul antud tingimustes toimub aine isesüttimine, st T_0 . See ei too endaga kaasa suuri vigu!

Isesüttimise temperatuuril aine põlema jäämist ei toimu. Nagu graafikult (joonis 2.4) nähtub, tekib kestmajääv põlemine temperatuuril $T_{põl}$ (punkt P), mis on tunduvalt ületab isesüttimistemperatuuri.

Näiteks bensiinil on isesüttimistemperatuur $533 \text{ K} / 260^\circ\text{C}$, leegi temperatuur on $1500\text{-}1600 \text{ K} / 1227\text{-}1327^\circ\text{C}$. Hüpe temperatuurilt 533 K kuni $1500\text{-}1600 \text{ K}$ -ni toimus bensiini aurude ja õhu segu isekuumenemise arvel.



Joonis 2.4 Soojuse tekke ja eemaldumise kiiruse muutus difusioonipõlemisel.

Kasutades isesüttimistemperatuure ainete tuleohu (süttimisohu) hindamisel, ei tohi unustada, et nad ei ole jäävad suurused ühe ja sama põlevaine kohta. Kooskõlas vaadeldud isesüttimise soojusteooriga, oleneb see temperatuur soojuse tekke ja eemaldumise kiiruste väärtustest, mis omakorda olenevad põlevaine mahust ja kujust, tema mahuühiku kaalust, rõhust ja teistest teguritest.

Isesüttimistemperatuuri muutus homoloogilistes ridades

Enne kui vaatleme isesüttimistemperatuuri olenevuse seaduspärasusi individuaalse põlevaine puhul, vaatleme neid muutusi ainete homoloogilistes ridades.

Kõige suurem isesüttimistemperatuur on homoloogilise rea esimesel liikmel, kuna tema molekul on kõige suurema vastupanu võimega hapnikuga ühinemisel. Molaarmassi suurenedes homoloogilise rea isesüttimistemperatuur väheneb sageli märkimisväärselt (tabel 2.1).

Tabel 2.1 Süsivesinike isesüttimistemperatuurid.

| Süsivesinikud | Valem | Isesüttimis- tempera- tuur , K / °C | In- dukt- siooni periood s | Süsivesinikud | Valem | Isesüttimis- temperatuur, K / °C | In- dukt- siooni periood s |
|-----------------|---------------------------------|--|--|--------------------------|---------------------------------|--|--|
| Alkaanid | | | | Aromaatsed | | | |
| metaan | CH ₄ | 810/537 | - | benseen | C ₆ H ₆ | 864/591 | 42 |
| etaan | C ₂ H ₆ | 788/515 | - | tolueen | C ₇ H ₈ | 841/568 | 48 |
| propaan | C ₃ H ₈ | 777/504 | 6 | m-ksüleen | C ₈ H ₁₀ | 836/563 | 54 |
| butaan | C ₄ H ₁₀ | 704/431 | 6 | etüülbenseen | C ₈ H ₁₀ | 733/460 | 18 |
| pentaan | C ₅ H ₁₂ | 557/284 | 24 | dietüül- benseen | C ₁₀ H ₁₄ | 677/404 | - |
| heksaan | C ₆ H ₁₄ | 534/261 | 30 | | | | |
| heptaan | C ₇ H ₁₆ | 520/247 | 30 | | | | |
| Alkeenid | | | | Tsükleenid | | | |
| eteen | C ₂ H ₂ | 813/540 | - | (naftenid) | | | |
| propeen | C ₃ H ₆ | 683/410 | - | tsüklopenteen | C ₅ H ₁₀ | 658/385 | 6 |
| a-buteen | C ₄ H ₈ | 657/384 | - | metüül- tsüklopentaan | C ₆ H ₁₂ | 602/329 | 6 |
| penteen | C ₅ H ₁₀ | 571/298 | 18 | tsükloheksaan | C ₆ H ₁₂ | 543/270 | 102 |
| hekseen | C ₆ H ₁₂ | 545/272 | 72 | metüül- tsükloheksaan | C ₇ H ₁₄ | 538/265 | 103 |
| hepteen | C ₇ H ₁₄ | 536/263 | 66 | Etüül- tsükloheksaan | C ₈ H ₁₆ | 537/264 | 114 |
| okteen | C ₈ H ₁₆ | 529/256 | 72 | | | | |
| detseen | C ₁₀ H ₂₀ | 517/244 | 78 | | | | |

Kõige kõrgem isesüttimistemperatuur on aromaatsel süsivesinikel, märgatavalt madalam on tsükleenidel (nafteenidel) ja alkeenidel.

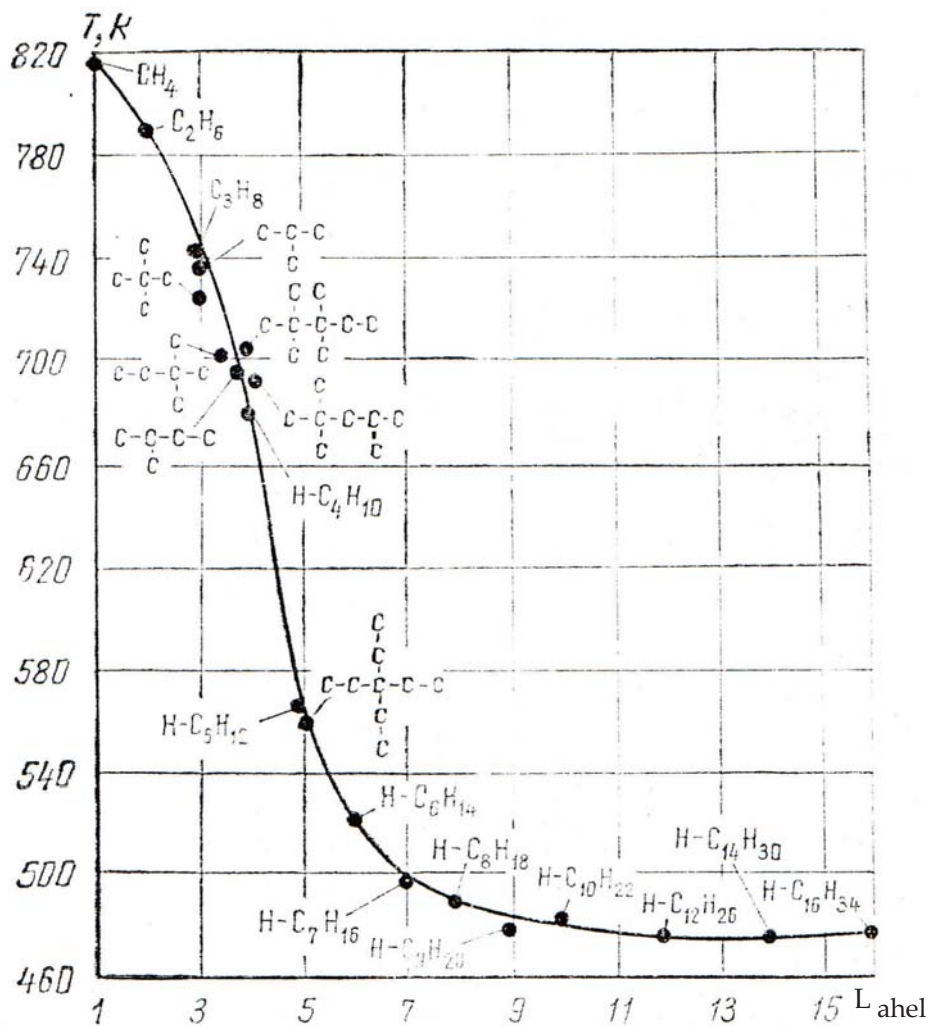
Võrreldes ühesuguse C-aatomite auruga süsivesinikke, siis näiteks benseenil (C_6H_6) on see temperatuur 864 K/ 591°C, tsükloheksaanil (C_6H_{12}) on 543 K/ 270°C.

Veelgi madalam on temperatuur alkaanidel (hekseenil C_6H_{14} on 534 K/ 261°C).

Normaalahelaga süsivesinikel on see temperatuur alati madalam hargnenud ahelaga süsivesinikega võrreldes.

Näiteks n-butaanil on 704 K/ 431°C; n-pentaanil on 557 K/ 284°C, isopentaanil on 729 K/ 456°C.

Joonisel 2.5 on näidatud alkaanide isesüttimistemperatuuri sõltuvus nende ehitusest ja keskmisest süsinikahela pikkusest.



Joonis 2.5 Alkaanide isesüttimistemperatuuri muutused olenevalt struktuurist.

Süsivesinike hapnikderivaatidel (alkoholid, aldehüüdid) on tavaliselt madalamad isesüttimistemperatuurid, arvestades C-aatomite arvu molekulis.

Iseühtimistemperatuuri olenevus mahuti mahust

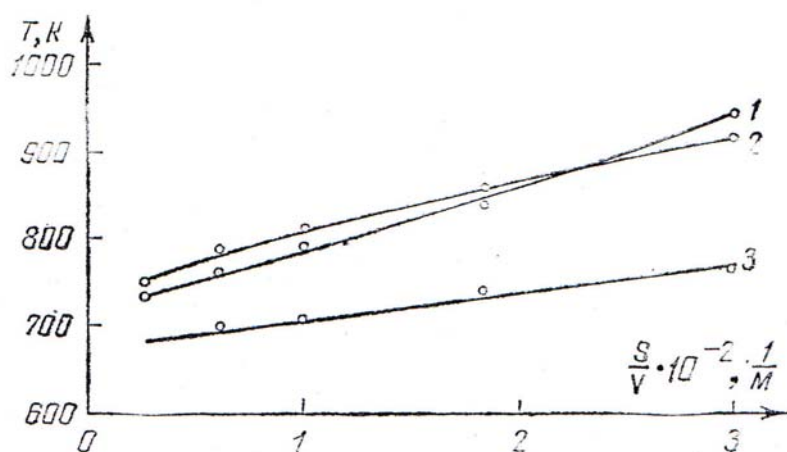
Põlevaine iseühtimistemperatuuri olenevus tema määramise tingimustest muutub laias piires. Eriti oleneb see temperatuur mahuti mahust ja kujust. Seda seletatakse sellega, et mahuti ühesuguse kuju puhul mahu suurenemisel väheneb soojusäraande (soojuse eemaldumise) pindala, mis tuleb segu ühiku kohta (S/V – soojusäraande eripind).

Näitena võtame kolm kuubikujulist mahutit küljepikkustega 1, 2 ja 3 m. Täidame selle ühesuguse gaasiseguga ja kuumutame segu oksüdatsiooni temperatuurini, seejuures eraldub segu mahuühiku (m^3) kohta üks ja sama soojushulk.

Ent soojusäraande pindala, mis tuleb segu mahuühiku kohta mahutis on erinev. Esimeses mahutis on ta võrdne 6 ($1/m$), teises 3 ($1/m$) ja kolmandas 2 ($1/m$).

Mida väiksem soojusäraande pindala tuleb põlevsegu mahuühiku kohta, seda madalama temperatuuri juures soojuse teke ületab soojusäraande ümbritsevasse keskkonda ja seega, järelkult on madalam ka segu iseühtimistemperatuur.

Seega, mahuti pinna ja tema mahu suhte suurenemisel gaasisegu iseühtimistemperatuur suureneb, ning vähenemisel – alaneb. Joonisel 2.6 on näidatud põlevsegu iseühtimistemperatuuri sõltuvus mahutite S/V suhtest.



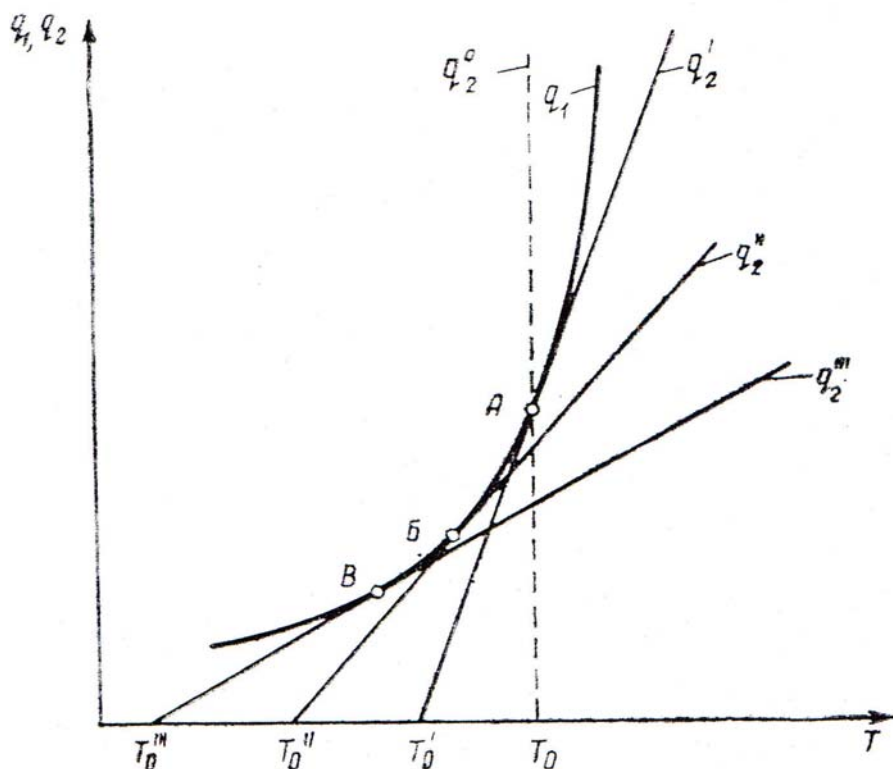
Joonis 2.6 Iseühtimistemperatuuri muutus sõltuvalt S/V suhtest.
1 – atsetoon; 2 – tolueen; 3 – metanool.

Kui võrrand (2.13) kirjutada alljärgnevale kujule:

$$Q \cdot k_0 \cdot c_1^{\gamma_1} \cdot c_2^{\gamma_2} \cdot e^{-E/RT_{is}} = \alpha (S/V) (T_{is} - T_0), \quad (2.15)$$

siis (2.15) vasak pool kujutab endast soojuse tekke (eraldumise) kiirust põlevsegu mahuühiku kohta ning parem pool – mahuti seina soojuse äraande (eemaldumise) kiirust põlevsegu mahuühiku kohta.

Mahuti mõõtmete ja kuju muutudes soojuse tekke kiirus ei muutu reageerivate ainete kontsentratsiooni muutumatuna püsides ja kõvera q_1 asend graafikul (joonis 2.7) on püsiv.



Joonis 2.7 Põlevsegu isesüttimistemperatuur erinevate S/V väärtustega mahutites

Soojuse äraande kiiruse sirge q_2 muudab oma asendit kordaja α (S/V) muutudes. Kui võtta mahuti seina temperatuur T_0' jäävaks ja võrdseks segu isesüttimistemperatuuriga mahutis (kuup, servaga 1 m), siis soojusäraande sirgeks sellisel juhul on q_2' (joonis 2.7).

Mahuti mõõtmete suurenemisel kordaja α (S/V) väärtus väheneb ja vastavalt sellele väheneb soojusäraande sirgete tõusunurk. Joonisel 2.7 on nende asend kuubikujuliste mahutite puhul (servad vastavalt 2 ja 3 m) on q_1'' ja q_2''' .

Puutepunktide B ja C temperatuurid on segu isesüttimistemperatuurid kuubikujulistes mahutites servadega 2 ja 3, vastavalt.

Vastavalt graafikule (joonis 2.7) mahuti mahu suurenemisel (ehk suhte S/V vähenemisel) põlevsegu isesüttimistemperatuur alaneb. Suhte S/V suurenemisel, st mahuti mahu vähenemisel, isesüttimistemperatuur tõuseb.

Tabelis 2.2 on toodud katseandmed erinevates mahtudes määratud vedelikuaaurude isesüttimistemperatuurid.

Tabel 2.2 Mahuti mahu mõju isesüttimistemperatuurini, K

| Aine | Mahuti maht ($V \times 10^3$), m ³ | | | | |
|---------------|---|-------|-----|-----|-----|
| | 0,008 | 0,035 | 0,2 | 1 | 12 |
| Atsetoon | 949 | 843 | 792 | 764 | 740 |
| Benseen | 941 | 792 | 852 | 832 | - |
| Metanool | 771 | 746 | 714 | 701 | 659 |
| Väävelsüsinik | 424 | 400 | 393 | 383 | 363 |
| Tolueen | 922 | 857 | 811 | 792 | 755 |
| Dietüüleeter | 485 | 470 | 453 | 443 | 433 |

Põlevaine mahu suurenemisel isesüttimistemperatuuri alanemine ei ole piiramatult. Teatud mahust kõrgemal (kuju seejuures ei muutu) jääb isesüttimistemperatuur püsivaks. Katse näitab (vt. tabel 2.2.), et suurema kui $12 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ mahu puhul muutub isesüttimistemperatuur tähtsusetult. Seda seletatakse sellega, et suurte mahtude korral põlevaine isesüttimine ei toimu kogu mahu ulatuses, vaid ainult väikeses mahuosas, kus on kõige optimaalsemad tingimused.

Seetõttu põlevaine väikese mahu puhul suhtega S/V seotud soojusäraande muutus mõjutab isesüttimistemperatuuri, suure mahu korral S/V juba ei avalda märkimisväärset mõju soojusäraandele. Seetõttu ka isesüttimistemperatuur peaaegu ei muutu.

Põlevaine mahu vähenemisel isesüttimistemperatuuri vähenemine ei ole ka piiramatult. Põlevaine väga väikeste mahtude korral soojusäraande pind, mis tuleb mahuühiku kohta, saab nii suureks, et soojuse teke oksüdatsiooni tagajärjel isegi väga kõrgetel temperatuuridel ei suuda ületada soojusäraande kiirust ja isesüttimist ei toimu.

Sellisel põhimõttel töötavad mitmesugused seadmed, mis takistavad gaasisegu leegi levikut (tuletõkestid).

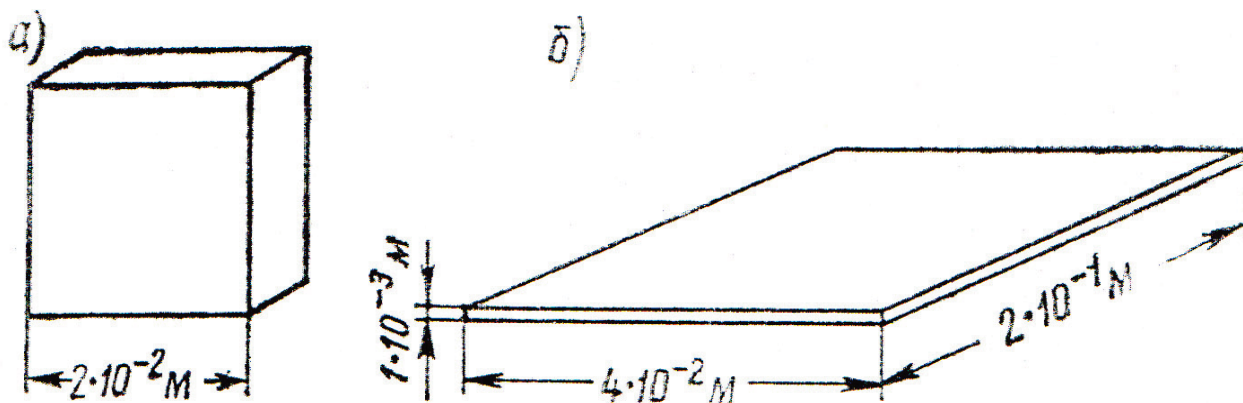
Kõige lihtsamaks tuletõkestiks on kaitsevõrk (Devy võrk), mis paigutatuna kuuma gaasisegusse jaotab selle väikesteks mahtudeks. Selle tulemusena isesüttimist ei saa toimuda. Kaitsevõrku kasutatakse tuletõkestites, kergestisüttivate vedelike mahutitel, bensiinihoidlate õhutustorudes, samuti ka mitte väga suure diameetriga gaasiliste süsivesinike transporditorudes.

Kaitsevõrke ei kasutata õhu ja vesiniku segu, õhu ja atsetüleeniga segu, väävelvesiniku ja õhu segu, alkoholisaurude ja õhu segu, eetri ning estriaaurude ja õhu segu jms. puhul. Kaitsevõrgu kui tuletõkendi kasutuse piirangut seletatakse temaga põlemisgaaside mitteühtlase jahutamise, mis ikka kuumana läbivad kogu võrgu ning võivad kuumutada teinepool võrku olevat segu kuni isesüttimistemperatuurini.

Seoses sellega paigutatakse eelnimetatud juhtudel ühe kaitsevõrgu asemel mitu teineteisest $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ kaugusel olevat võrku.

Võrgu asemel kasutatakse ka gorfreetitud linti, kruusa ja teisi materjale, mis on võimelised põlevat segu laiali jaotama väiksemateks mahtudeks.

Põlevaine mahuühikule tulevat suurt soojusäraande pinda võib saada mitte ainult segu mahu vähendamise, vaid ka talle vastava kuju andmisega. Joonisel 2.8 on kujutatud erinevate kujude mahud, mis mahutavad ühesuguse õhu ja metaani segu mahu.

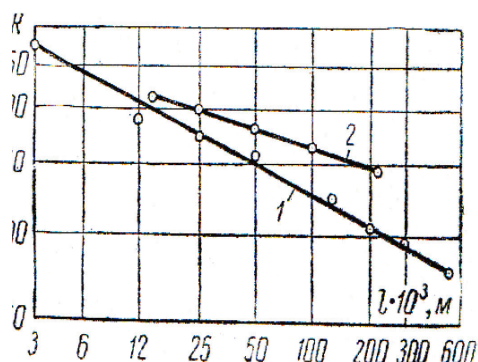


Joonis 2.8. Soojusäraande pinna suuruse mõju metaani ja õhu segu isesüttimisele. a – segu isesüttimine on võimalik; b – segu isesüttimine ei ole võimalik.

Esimesel juhul (kuup) toimub segu kuumutamisel isesüttimine, teisel juhul (pilu) – ei toimu.

Järelikult, muutes põlevsegu vormi võime saavutada sellise suure soojusäraande pinna, mille puhul isesüttimine on võimatu. See põhimõte kasutatakse ära tuletõkestite puhul kitsa piluna. Sellist tüüpi tuletõkestitega on varustatud plahvatuskindlad valgustid ja elektrimootorid.

Eeltoodud isesüttimistemperatuuri iseloomustus gaaside kohta on võrdsed astmel rakendatav ka tahketele põlemismaterjalidele. Joonisel 2.9 on näidatud puuvilla ja puitkiuplaadi isesüttimistemperatuuri olenevus nende joonmõõtmetest (näidised olid kuubikujulised).

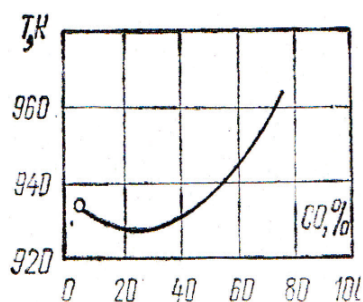


Joonis 2.9 Aine isesüttimistemperatuuri muutus olenevalt joonmõõtmetest. 1 - puuvill; 2 - puitkiuplaad.

See avaldub eriti ainete puhul, millel on isesüttimisvõime madalatel temperatuuridel. Näiteks kivsöevirn on võimeline juba 290 K/ 170°C juures isekuumenemisest süttida. Kui muude võrdsete tingimuste korral vähendada virna kõrgust, siis söe isesüttimist ei toimu. See seletub sellega, et esimesel juhul on soojuse äraande pind söe mahuühiku kohta suhteliselt väike. Teisel juhul on soojuse äraande pind söe mahuühiku kohta tunduvalt suurenenud ja söe isesüttimistemperatuur on tõusnud üle 290 K/ 170°C.

Isesüttimistemperatuuri olenevus põlevsegu koostisest

Katseandmed näitavad, et põlevsegu koostisel on mõju isesüttimistemperatuurile (joonis 2.10).



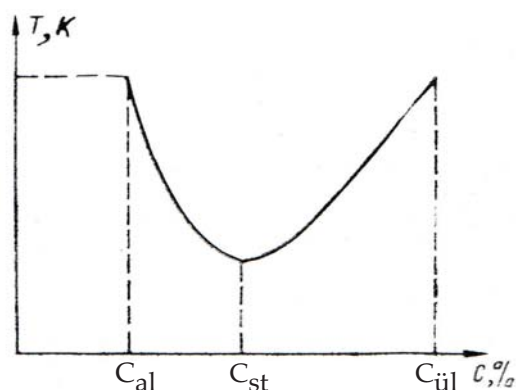
Joonis 2.10 Iseisüttimistemperatuuri olenevus süsinikoksiidi sisaldusest õhusegus.

Näiteks dietüüleetri isesüttimistemperatuuri määramisel tilgameetodil keraamilises tiigelahjus mahuga $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ saadi eetriaurude kontsentratsioonil 1,7% isesüttimistemperatuuriks 553 K/ 280°C, kontsentratsioonil 2,2 % saadi 508 K 235°C ja 3,4% juures saadi 448 K/175°C.

Segu optimaalsel (stõhhiomeetrilisel) koostisel on isesüttimistemperatuuril minimaalne väärtus.

Põlevsegu kontsentratsiooni muutmisel nii vaesema kui ka rikkama segu poole, isesüttimistemperatuur tõuseb. Teatud piirist alates, nii rikkad kui vaesed segud ei ole võimelised isesüttimisele.

Teada on, et keemilise reaktsiooni kiirus on maksimaalne stõhhiomeetrilise segu koostise korral (c_{st}). Seepärast segu kontsentratsioon $c_1 < c_{st}$ korral võime valida ka teise kontsentratsiooni väärtuse $c_2 > c_{st}$, mille puhul reaktsioonikiirus on samaväärne. Siit järeldub, et temperatuuri ja segu sõltuvuskõveral, mis on joonestatud rõhu (kontsentratsiooni) ja temperatuuri (mil algab isesüttimine) sõltuvusvõrandi järgi (siin pole esitatud) on joonisel 2.11 toodud kuju.



Joonis 2.11 Gaasisegude isesüttimistemperatuuri kvalitatiivse muutuse sõltuvus põlevaine kontsentratsioonist. c_{al} – süttimise alumine piirkontsentratsioon; $c_{ül}$ – ülemine piirkontsentratsioon; c_{st} – stõhhiomeetriline kontsentratsioon.

Joonisel 2.11 on näidatud katsete kõver isesüttimistemperatuuri sõltuvusest süsinikoksiidi kontsentratsioonis õhusegus. Temperatuur määrati külma segu eelkuumutatud anumasse sisestamise meetodil. Jooniste 2.10 ja 2.11 kõrvutamisel näeme kvalitatiivset kokkulangevust katse ja teooria vahel.

Igale põlevsegu koostisele vastab kindel isesüttimistemperatuur.

See tähendab, et eksisteerib rida piiriseisundeid, mis määravad piirkonna, kus isesüttimine on võimalik ja ei ole võimalik (joonis 2.11).

Alumisele süttimispiirile vastavale põlevaine kontsentratsioonile vastab maksimaalne isesüttimistemperatuur. Põlevsegu kontsentratsiooni suurenedes kuni stöhhiomeetriliseni isesüttimistemperatuur langeb. Kontsentratsiooni suurenemisel üle stöhhiomeetrilise segu isesüttimistemperatuur tõuseb.

Isesüttimistemperatuuri muutumise põhjust olenevalt segu koostise muutumisest saame selgitada järgneval viisil.

Teatud reaktsioonide põhjal on näidatud, et minimaalsele isesüttimistemperatuurile vastab protsessi maksimaalne kiirus. Järelikult toimub piirsegude isesüttimine siis, kui reaktsiooni kiirus segus on maksimaalne. Joonisel 2.11 on piirsegude isesüttimistemperatuuri kujutav kõver.

Piirsegud erinevad teineteisest kontsentratsiooni või oksüdeerija poolest. Seetõttu reaktsiooni maksimaalne kiirus on erinevatel temperatuuridel olenev selle või teise segukomponendi kontsentratsioonist.

Antud piirsegu isesüttimistemperatuur on olenev mahuti mahust ja kujust. Ühesuguse mahu ja kuju korral (arvestades, et $T_{is} - T_0$ erinevus on vähemuutuv suurus ka α T -st sõltumatusel korral) võime arvestada soojusäraande püsiva suurudega.

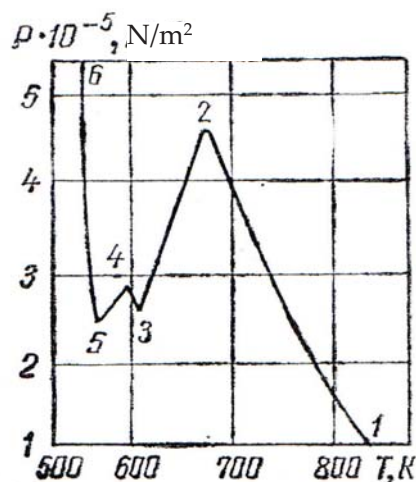
Võrrand (2.15) võtab sellise kuju:

$$Q \cdot k_0 \cdot c_1^{\gamma_1} \cdot c_2^{\gamma_2} \cdot e^{-E/RT_{is}} = \alpha(S/V) (T_{is} - T_0) = \text{const.}$$

Võrrandi analüüs näitab, et piirsegu isesüttimiseks vajalik maksimaalne reaktsioonikiirus on erinevatel temperatuuridel. Põlevaine kontsentratsiooni vähenemine segus alla stöhhiomeetrilist peab isesüttimistemperatuur tõusma. Põlevaine kontsentratsiooni nihkumisel stöhhiomeetrilisest rikkama segu poole reaktsiooni kiirus limiteeritakse oksüdeerijaga ning seetõttu segu isesüttimine algab palju kõrgemal temperatuuril.

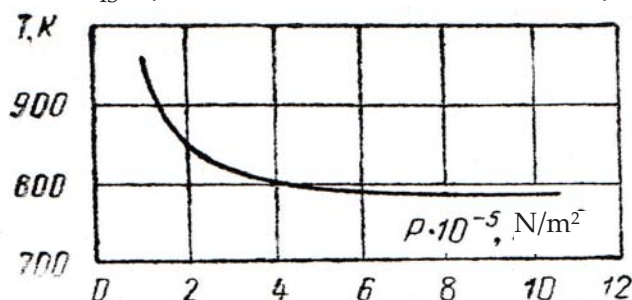
Isesüttimistemperatuuri olenevus segu rõhust

Katsed näitavad, et rõhu muutudes segu isesüttimistemperatuur muutub. Soojusteooriast ja eeldusest reaktsioonikiiruse monotoonsusest tõusust rõhu kasvades lähtudes peab segu isesüttimistemperatuur alama. Tegelikult seda täheldatakse mitte kõikides isesüttimise valdkondades. Näiteks, heksaani-õhu segudes (joonis 2.12) ainult äärmised parempoolsed (1-2) ja äärmised vasakpoolsed (5-6) kõvera osad ühilduvad kvantitatiivselt isesüttimistemperatuuri olenevusega segu rõhust.



Joonis 2.12 Heksaani-õhu segu isesüttimistemperatuuri muutus segu rõhuga. 1-2; 5-6 – kõvera osad T_{is} olenevus p -st (T_{is} muutus ühildub teooriaga); 2-5 – kõvera osad T_{is} olenevus p -st (T_{is} muutus ei ühildub teooriaga). $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$.

Kõvera sisemised osad (2-5) näitavad põlevsegude käitumise anomaaliat isesüttimise soojusteooria suhtes. Kõvera osas (5-4) täheldatakse esimest isesüttimistemperatuuri (T_{is}) tõusu rõhu suurenedes. Teine T_{is} tõus rõhu suurenedes on lõigul (5-4). Selline segude käitumise anomaalianähtus on tingitud väga tugevatest keemiliste reaktsioonide muutustest väikeste füüsikaliste tingimuste muutudes. Teistel segudel, näiteks benseen-õhk ($\alpha_0 = 0,8$ puhul) segul rõhu vahemikus kuni $10,13 \cdot 10^5$ Pa täheldatakse T_{is} sujuvat vähenemist rõhu suurenedes (joonis 2.13).



Joonis 2.13 Segu benseen-õhk ($\alpha_0 = 0,8$ puhul) T_{is} olenevus rõhust.

Benseeni ülehulgas oleva segu isesüttimise uurimisel täheldati samuti anomaaliat teooria suhtes. Katseandmete tulemused (T_{is} olenevus p -st) on toodud tabelis 2.3.

Tabel 2.3 Isesüttimistemperatuuri (T_{is}) olenevus rõhust (p).

| Vedelik | Isesüttimistemperatuur (K / °C) rõhul ($p \times 10^5$), Pa | | | | | |
|------------|---|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1,013 | 5,065 | 10,13 | 15,185 | 20,26 | 25,23 |
| Bensiin | 753/480 | 623/350 | 583/310 | 563/290 | 553/280 | 523/250 |
| Benseen | 953/680 | 893/620 | 863/590 | 793/520 | 773/500 | 763/490 |
| Petrooleum | 733/460 | 603/330 | 523/250 | 493/220 | 483/210 | 473/200 |

Tabelis toodud andmed näitavad, et rõhu suurenedes segu T_{is} väheneb.

Rõhu suurenedes reaktsiooni kiirus suureneb. Kui sellisel juhul reaktsiooni mehhanism ei muutu, võib keemilise reaktsiooni maksimaalkiirus saavutada märgatavalt madalamal temperatuuril.

α sõltumatusel rõhust ja temperatuurist võib soojusäraande q_2 kiirust lugeda püsivaks suuruseks:

$$q_2 = \text{const.}$$

Kuna erinevatel rõhkudel olevad segudel tekib isesüttimine siis, kui on saavutatud reaktsiooni maksimaalkiirus, võib oodata, et tunduvalt kõrgematel rõhkudel isesüttimiseks vajalik reaktsiooni maksimaalkiirus saavutatakse tunduvalt madalamal temperatuuril.

Rõhu vähenedes segu isesüttimiseks vajalik maksimaalkiirus võib saabuda ainult tunduvalt kõrgemal temperatuuril.

Järelikult, reaktsioonikiiruse olenevus rõhust tingib isesüttimistemperatuuri muutuse seose segu rõhu muutumisega.

Ihesüttimistemperatuuri olenevus katalüsaatoritest

Katalüsaatoritel on kindel mõju gaaside ja vedelike aurude isesüttimisele. Katalüütiliste omadustega võib olla anuma/mahuti sein, milles on põlevsegu või tahke aine kuumutatud pinnad, mis on kui süüteallikad. Katalüsaatoreid võib põlevsegu viia ka vahetult.

Katalüsaatorid jagunevad – positiivsed ja negatiivsed, st isesüttimistemperatuuri alandavad ja tõstvad. Tabelis 2.4 on toodud põlevainete T_{is} õhus (erinevast ainest anumates/mahutites).

Tabel 2.4 Ihesüttimistemperatuuri (T_{is}) muutused sõltuvalt mahuti materjalist.

| Aine | T_{is} (K/°C) | | | | |
|--|-----------------|------------|-----------|------------|----------------|
| | Raudtoru | Kvartstoru | Klaaskolb | Terasplokk | Plaatinatiigel |
| Atseton | - | - | 906/633 | 922/649 | - |
| Bensiin | 958/685 | 858/585 | - | - | 663 |
| Benseen | 1026/753 | 996/723 | 853/580 | 922/649 | - |
| Petrooleum (leektäpp 301,6 K/ 28,6°C) | 882/609 | 877/604 | - | - | 705/432 |
| Nafta | 804/531 | 863/590 | - | - | 693/420 |
| Väävelsüsinik | - | - | - | - | 422/149 |
| Tärpentiin | - | - | 525/252 | 535/262 | 549/276 |
| Metanool | 1013/740 | 838/565 | 748/475 | 747/474 | - |
| Toluen | 942/669 | 1005/732 | 826/553 | - | - |
| Etanool | 997/724 | 914/641 | 694/421 | 664/391 | 791/518 |
| Dietüüleeter | 806/533 | 822/549 | 461/188 | 466/193 | - |

Tabelist nähtub, et bensiin T_{is} on raudtorus 100 K kõrgem võrreldes kvartstoruga. Madalaim T_{is} bensiinil oli plaatinatiigel.

Sageli tuleb tõsta bensiiniaurude T_{is} selleks, et vältida detonatsiooni sisepõlemismootorites. Selleks on antidetonaatorid.

Tabelis 2.5 on toodud bensiiniaurude T_{is} muutused antidetonaatorite lisades.

Antidetonaatorid pidurdavad põlevsegu madalatemperatuurilist isesüttimist. Nad lagunevad seal vastavateks vabadeks radikaalideks eraldades pihustatud metalli. Metall osakesed kutsuvad esile süsivesinike oksüdatsioonil tekkivate peroksiidide või hüdroperoksiidide lagunemise.

Seetõttu algab isesüttimine palju kõrgemal temperatuuril. Selliseid aineid, mis tugevdavad bensiini detonatsiooni mootoris, nimetatakse prodetonaatoriteks. Bensiini viiduna nad alandavad tema isesüttimistemperatuuri (tabel 2.5).

Tabel 2.5 Bensiini T_{is} muutused olenevalt katalüsaatori kogusest.

| Antidetonaator | Valem | Lisatud kogus kg/m ³ | T_{is} tõus K/°C |
|--------------------|--|------------------------------------|-----------------------|
| Tetraetüülpili | (C ₂ H ₅) ₄ Pb | 0,5 | 378/105 |
| Tetraetüülpili | (C ₂ H ₅) ₄ Pb | 1,0 | 403/130 |
| Raudpentakarbonüül | Fe(CO) ₅ | 2,9 | 443/170 |
| Aniliin | C ₆ H ₅ NH ₂ | 5,0 | 338/ 65 |
| Aniliin | C ₆ H ₅ NH ₂ | 10,0 | 358/ 85 |
| Tetraetüültina | (C ₂ H ₅) ₄ Sn | 2,0 | 348/ 75 |
| Tertaetüültina | (C ₂ H ₅) ₃ Sn | 4,0 | 373/100 |

Kaasajal ei kasutata nimetatud katalüsaatoreid mürgisuse tõttu. Üks praegu kasutatavatest on - MIBE (tertsiaarne metüül isobutüülester).

Tabel 2.6 Bensiini T_{is} alanemine prodetonaatori lisamisel.

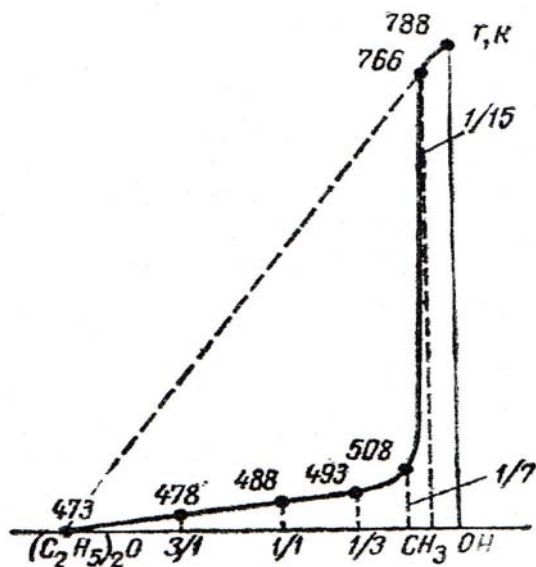
| Prodetonaator | Valem | Prodetonaatori lisand, % | T_i alanemine, K / °C |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Lämmastikdioksiid | NO_2 | 2,5 | 478/205 |
| Benseeni peroksiid | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ | 2,0 | 286/13 |
| Isoamülnitrat | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}_2$ | 2,0 | 341/68 |

Põlevgaaside ja vedelike segud ei allu tavaliselt segunemisseadustele.

Joonisel 2.14 on näidatud segu dietüüleeter/metanool T_{is} muutused.

Vastavalt graafikule selle segu (1:1) T_{is} on aritmeetilisest keskmisest 142 K võrra erinev.

Täpselt samamoodi muutub ka põlevgaaside ja õhu segu T_{is} .

Joonis 2.14 Segu dietüüleeter/metanool T_{is} muutus sõltuvalt komponentide sisaldusest.

Tahkete põlevainete isesüttimistemperatuurid

Tahketel ainetel, millised kuumutamisel veelduvad ja aurustuvad muutub T_{is} samuti kui vedelikel. Tahkete ainete puhul, millised kuumutamisel lagunevad, on süsinikjäägil üks T_{is} ja termilistel lagunemissaadustel teine T_{is} . Siinjuures on süsinikjäägil madalam T_{is} kui gaasilistel saadustel. Näiteks, puuvilla süsinikjäägil on T_{is} 478 K/ 205°C, gaasilistel lagunemissaadustel – 680 K/ 407°C. Turbafabriki süsinikjäägil on T_{is} = 460 K/ 187°C, gaasilistel lagunemissaadustel T_{is} = 572 K/ 299°C. Seetõttu selliste ainete isesüttimistemperatuuriks peab lugema süsinikjäägi T_{is} -i, kui madalaimat temperatuuri, mille juures tekib aine põlemine. Süsinikjäägi isesüttimine ilmneb helendumises (hõõgumises), gaasilistel saadustel – leegiga. Hõõgumine on mittetäielik põlemine, siinjuures põleb ainult süsinikjäak, gaasilised saadused siinjuures ei põle. Hõõgumine võib väga kergesti üle minna põlemiseks. Näiteks hõõgumine puuvillakuhjas läheb üle leegiga põlemiseks, kui hõõguv koht liigub kuha pinna poole ning puutub kokku õhuga. Hõõgumine heinakuhjas läheb üle põlemiseks hõõguva kihi avamisel õhule.

Tahkete ainete T_{is} oleneb ka nende peensusastmest. Mida peenemaks on tahke aine jahvatatud, seda madalam on tema T_{is} . Tabelis 2.7 on toodud püriidi (FeS_2) erinevate fraktsioonide isesüttimistemperatuurid.

Tabel 2.7 Püriidi isesüttimistemperatuurid.

| Fraktsiooni number | Sõela avade mõõde ($1 \cdot 10^3$), m | T_{is} K / °C |
|--------------------|---|-----------------|
| 1 | 0,20 - 0,15 | 679 / 406 |
| 2 | 0,15 - 0,10 | 674 / 401 |
| 3 | 0,10 - 0,086 | 673 / 400 |
| 4 | 0,086 | 613 / 340 |

Suurt huvi pakuvad tahkete ainete oksüdeerijaga segude isesüttimistemperatuurid. Selliseid segusid kasutatakse pürotehnikas. Sellised segud võivad moodustuda oksüdeerijate valmistamisel ja kasutamisel, samuti nende transpordil ja hoidmisel. Suure oksüdeerija koguse ja põlevaine väikese koguse puhul need segud pole võimelised isesüttimiseks. Suurendades põlevaine kogust võime saada isesüttimisvõimelise segu, ent sellise segu T_{is} ületab segu koostisse kuuluva põlevaine T_{is} -i. Edasisel põlevaine koguse suurendamisel segus viimase T_{is} langeb ja saab olema palju madalam kui segu koostises oleva põlevaine enda T_{is} . Suurt põlevaine kogust ($> 95\%$) sisaldavad segude T_{is} võrdsustub tema koostises oleva vaba põlevaine T_{is} -ga.

Põlevaine ja oksüdeerija segu T_{is} oleneb ka oksüdeerija omadustest. Madalaimat T_{is} -i omavad Bertholet'soola ($KClO_3$) sisaldavad segud. Kõrgem T_{is} on salpeetreid (nitraate) KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4NO_3 , kaaliumperkloraati $KClO_4$ ja teisi tahkeid oksüdeerijaid sisaldavad segud. Šellaki (teatud vaikaine) ja Bertholet'soola segu $T_{is} = 423\text{ K} / 150^\circ\text{C}$, šellaki segu väävliga - $T_{is} = 493\text{ K} / 220^\circ\text{C}$, KNO_3 ja väävli segu $T_{is} = 713\text{ K} / 440^\circ\text{C}$.

Tabelis 9 (LISA) on toodud gaaside, vedelike ja tahkete ainete isesüttimistemperatuurid (Moskva Tule-
tõrjeakadeemia Teadusliku Uurimisinstituudi andmed).

Enamike põlevgaaside ja vedelike T_{is} on piires $473\text{--}973\text{ K} / 200^\circ\text{C--}700^\circ\text{C}$. Kuid on gaase ja vedelikke, mille $T_{is} \ll 500\text{ K} / 227^\circ\text{C}$.

Näiteks vesinikfosfiid PH_3 - $T_{is} = 385\text{ K} / 172^\circ\text{C}$,

Väävelsüsinik CS_2 - $T_{is} = 385\text{ K} / 112^\circ\text{C}$, dietüüleetril $T_{is} = 448\text{ K} / 175^\circ\text{C}$ jne.

Väga madal T_{is} on tselluloidil, mida kaasajal enam kasutusest ei leia, varasematel aegadel oli kinofilm tselluloidi baasil, $T_{is} = 433\text{ K} / 160^\circ\text{C}$.

2.4 Induktsiooniperiood

Isesüttimistemperatuuri kõrval iseloomustatakse põlevainete tuleohtlikkust induktsiooniperioodiga ehk isesüttimise hilinemisega. Joonisel 2.3 on näidatud põlevaine temperatuuri muutumist ajas. Vastavalt graafikule alates momendist, mil põlevaine temperatuur T_0 -st tõuseb T_{is} -ni (punktis B) kulub teatud aeg, mille vältel toimub aktiivsete tsentrite kuhjumine.

Seda perioodi (aega) nimetataksegi induktsiooniperioodiks ehk isesüttimise induktsiooniperioodiks ehk isesüttimise hilinemiseks. Induktsiooniperioodi määramine on raske, seetõttu võetakse induktsiooniperioodiks aeg aine kuumutamise algusest kuni leegi tekkimiseni.

Ühe ja sama aine puhul võib induktsiooniperiood olla erinev ja oleneb segu koostisest, temperatuurist ja rõhust. Mida madalam on põlevaine kuumutamise temperatuur isesüttimisel, seda pikem on induktsiooniperiood. Seepärast võetakse isesüttimistemperatuuriks see õhu või mahuti temperatuur, mille juures induktsiooniperiood on maksimaalne.

Tabelis 2.7 on toodud induktsiooniperioodi muutus olenevalt segu koostisest ja anuma/mahuti temperatuurist.

Tabel 2.7 Metaani – õhu segu induktsiooniperiood.

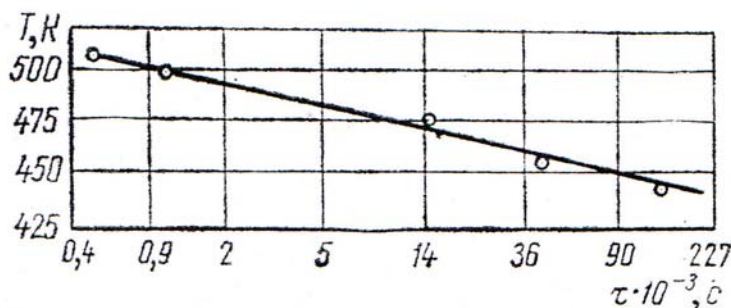
| Metaani % | Induktsiooniperiood (s) anuma temperatuuri K / °C juures | | |
|-----------|--|------------|------------|
| | 1058 / 785 | 1098 / 825 | 1148 / 875 |
| 6 | 1,08 | 0,58 | 0,35 |
| 7 | 1,15 | 0,6 | 0,36 |
| 8 | 1,23 | 0,62 | 0,37 |
| 9 | 1,3 | 0,65 | 0,39 |
| 10 | 1,4 | 0,68 | 0,41 |

Induktsiooniperioodil on praktiline tähtsus väikese võimsusega süüteallikate (säde) toime puhul põlevainele. Säde sattumisel kuumaks gaasi või aurude ja õhu segusse toimub teatud segu mahuosa kuumenemine säde jahtumise arvel. Sellise segu süttimine oleneb sel juhul segu induktsiooniperioodi ja säde jahtumisaaja suhtest. Kui induktsiooniperiood on pikem kui säde jahtumisaeg (isesüttimistemperatuurist madalama temperatuurini), siis isesüttimist ei toimu. Kui aga induktsiooniperiood on lühem

sädeme jahtumisaajast, siis segu süttib. Seega võib väikese võimsusega säde süüdata lühikese induktsooniperioodiga segu ega ei või süüdata segu suurema induktsooniperioodiga.

Induktsooniperiood on ka tahketel ainetel. Kui gaasisegude induktsooniperioodi pikkus on kümnendik ja sajandik sekundeid, (tabel 2.1), siis tahketel kestab tunde, päevi, kuid.

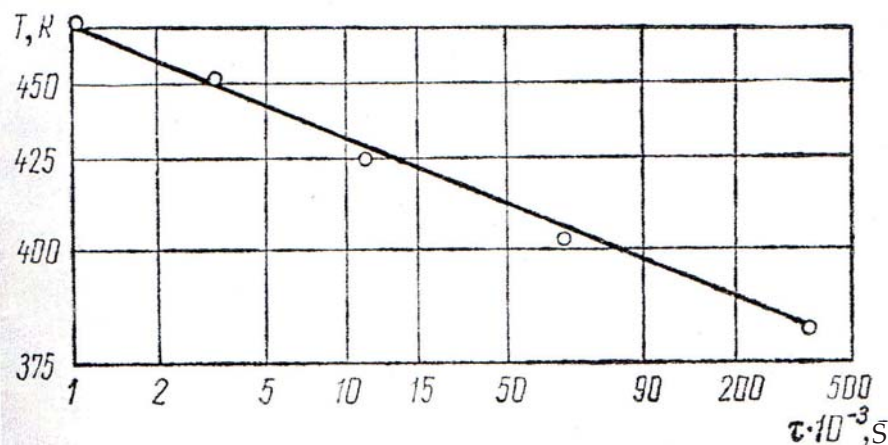
Joonisel 2.15 on kujutatud puuvilla induktsooniperioodi olenevus ümbritseva keskkonna temperatuurist.



Joonis 2.15 Puuvilla isesüttimise induktsooniperioodi olenevus ümbritseva keskkonna temperatuurist.

Induktsooniperioodi määramise katsetel puuvilla kuubikujulistel näidiste mõõdud ei olnud ühesugused, vaid neid vähendati 0,012 kuni 0,2 m temperatuuri suurenemisel.

Teistel katsetel oliivõliga immutatud puuvilla (0,25 kg õli 1 kg puuvilla kohta) induktsooniperiood keskkonna temperatuuril 293 K/20°C oli 187 tundi (~8 ööpäeva).



Joonis 2.16 Puitkiu plaadi isesüttimise induktsooniperioodi olenevus ümbritseva keskkonna temperatuurist.

Joonisel 2.16 on näidatud puitkiu plaadi induktsooniperioodi sõltuvus ümbritseva keskkonna temperatuurist.

Tahkete ainete pikk induktsooniperioodi põhjendatakse väikese oksüdatsioonipinnaga ja raskustega hapniku difusioonil sellele pinnale, samuti suure soojusjuhtivuse ja soojusmahtuvusega.

2.5 Ahelsüttimine

Arrheniuse teooria põhjal on keemilise reaktsiooni kiirus üheselt määratud aktiivsete molekulide arvuga. See aktiivsete molekulide arv omakorda oleneb temperatuurist ja määratakse Maxwell-Bolzmanni jaotuse järgi.

Reaktsiooni igas elementaaraktis eraldub energia $E + Q$ (E – aktivatsioonenergia, Q – reaktsiooni soojus). Peale reaktsiooni see energia keskendub suhteliselt väikesel saagise osakeste hulgal. Sellised osakesed omavad suurt energiat ning kokkupõrgetel normaalsete molekulidega on nad võimelised neid aktiveerima või isegi astuma nendega reaktsiooni. Tulemuseks on uute aktiivsete molekulide teke jne. Seega reaktsioon ise moodustab aktiivseid osakesi, kusjuures teatud juhtudel nende arv osutub tunduvalt suuremaks nende aktiivsete osakeste arvust, mis tekivad Maxwell-Bolzmanni energia jaotuse järgi.

Järelikult võib üks primaarne elementaarakt esile kutsuda pika muutuste ahela (ahela pikkus – elementaaraktide arv ahela jätkamiseks). Keemilise reaktsiooni kiirus on määratud mitte ainult aktiivsete mole-

kulide arvuga, mis tekivad Maxwell-Bolzmanni jaotuse järgi, vaid ahela arenemise tingimustega.

Ahelreaktsiooniks nimetatakse selliseid reaktsioone, kus täheldatakse aktiivsete osakeste regeneratsiooni (uuendamist).

Ahelreaktsioonide olemuseks on aktiivsete osakeste osavõtt pikkade ahelate moodustamise reaktsioonist. Sellisteks osakesteks on aatomid ja radikaalid.

Teadlased on tõestanud, et sellistes keemilistes süsteemides, kus on võimalik hargnenud ahelreaktsioon, võib madalatel temperatuuridel ja rõhkudel isekiirenev isesüttimiseni viiv reaktsioon toimuda jääval temperatuuril. Sellist isesüttimist nimetatakse ahelisesüttimiseks. Puhas ahelisesüttimine on haruldane nähtus, kuna ta toimub sellistel madalatel temperatuuridel ja rõhkudel, millest veel allpool paljudel põlevainetel puudub isesüttimisomadus.

Näiteks vesiniku ja õhu segu ahelisesüttimine temperatuuril 758 K/485°C toimub rõhkude vahemikus 773,3 kuni 1093,3 Pa (1 atm = 101325 Pa).

Ahelreaktsioonides aktiivsed osakesed - aatomid ja radikaalid - võivad asuda nii ahela katkemise reaktsiooni kui ka ahela pikendamise ning hargnemise reaktsioonis. Katkemisreaktsioonidel toimub aktiivsete osakeste hävinemine ja uute stabiilsete molekulide või vähese aktiivsusega radikaalide teke.

Ahela jätkamise reaktsiooni tulemusena moodustub selline hulk aktiivseid osakesi, kui palju neid astub elementaarakti. Ahela hargnemisreaktsiooni käigus toimub süsteemi aktiivsete tsentrite arvu kasv.

Vaatleme hargnemise ahelreaktsiooni olenevust ajast. Juhtivate aktiivsete tsentrite arvu n , millised määravad ahelprotsessi kõige aeglasema lüli kiiruse ning järelikult ka kogu protsessi kui terviku kiiruse, kontsentratsiooni muutust võime väljendada võrrandiga:

$$dn / d\tau = \omega_0 + (f - g) n, \quad (2.16)$$

kus ω_0 - aktiivsete osakeste tekke kiirus initsieerivas reaktsioonis;

f - ahela hargnemisreaktsiooni kiiruskonstant (hargnemisreaktsiooni kiiruse ja juhtradikaali kontsentratsiooni suhe);

g - ahela katkemiskiiruse konstant (katkemisreaktsiooni kiiruse ja juhtradikaali kontsentratsiooni suhe);

$f - g = \gamma$ - faktilise hargnemise kiiruskonstant.

Võrrandit (2.16) võib esitada ka sellisel kujul:

$$dn / d\tau = \gamma [(\omega_0 / \gamma) + n], \quad (2.17)$$

Integreerides (2.17) ja oletades, et $\tau = 0$ juhul on $n=0$ saame:

$$n = [\omega_0 / (g-f)] [1 - e^{(f-g)\tau}], \quad (2.18)$$

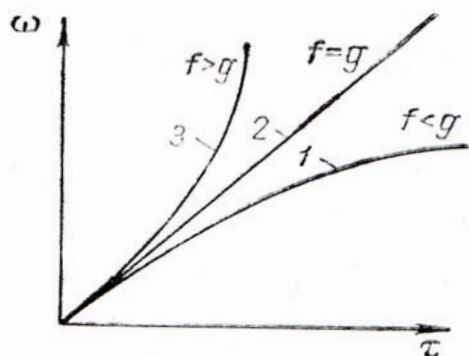
kui $f < g$ (st hargnemise on vähem kui katkemise), siis τ väikeste väärtuste korral võib mitte arvestada võrrandi (2.18) ekponentsiaalse liikmega $e^{(f-g)\tau}$ ning siis

$$n = \omega_0 / (g-f)$$

Reaktsiooni kiirus ω on võrdne ahela jätkamisreaktsiooni kiiruskonstandi a (mis iseloomustab ahela jätkumist) ja aktiivsete tsentrite kontsentratsiooni n korrutisega:

$$\omega = a \cdot n = (\omega_0 \cdot a) / (g-f)$$

Reaktsiooni kiiruse muutumine ajas $f < g$ korral on kirjeldatav kõveraga 1 (joonis 2.17).



Joonis 2.17 Ahelreaktsiooni kiiruse muutus ajas.

1 - protsessi kiirus väheneb ($f < g$);

2 - ahela katkemise ja hargnemise kiiruse võrdsus ($f = g$);

3 - protsessi kiiruse piiramatult kasv ($f > g$); f - hargnemisreaktsioonide kineetiline tegur; g - katkemisreaktsioonide kineetiline tegur.

Kui $f-g = 0$, siis võrrandil (2.16) on selline kuju:

$$dn / d\tau = \omega_0,$$

$$\text{millest } n = \omega_0 \cdot \tau$$

Reaktsiooni kiirus $\omega = a \cdot n = a \cdot \omega_0 \cdot \tau$ kasvab lineaarselt ajas (kõver 2 joonisel 2.17).

Sealjuures, kui $f-g \geq 0$ võtab võrrandi (2.16) integral sellise kuju:

$$n = [\omega_0 / (f-g)] [e^{(f-g)\tau} - 1],$$

$$\text{aga reaktsiooni kiirus } \omega = [(a \cdot \omega_0) / (f-g)] [e^{(f-g)\tau} - 1] \quad (2.19)$$

kasvab piiramatult eksponentsiaalseaduse järgi (kõver 3, joonis 2.1).

Seejuures, mida suurem on $f - g$ erinevus, seda kiiremini kasvab kiirus.

Tingimus $f \geq g$ kujutab endast ahelplahvatuse tekkimise tingimust.

Formaalselt võttes selgub võrrandist (2.19), et $\tau \rightarrow \infty$ puhul muutub reaktsioon kiirus lõpmatuks.

Tegelikkuses seda ei juhtu, kuna aktiivsete osakeste kontsentratsiooni suurenemise kõrval väheneb kiiresti lähteainete kontsentratsioon kui aktiivsete osakeste allikas.

Mingisugusel ajahetkel lähteainete kontsentratsioon väheneb sedavõrd, et reaktsiooni isekiirenemine peatub. Kiirus läbib maksimumi ja hakkab seejärel langema. Ent reaktsiooni maksimumikiirus võib olla sedavõrd suur, et lähteaine allub muundustele sekundite murdosade vältel, mida tavaliselt nimetataksegi ahelisesüttimiseks.

2.6 Ainete isesüttimistemperatuuri arvutamine

Katsete alusel on leitud T_{is} sõltuvus aine molekuli süsinikahela keskmisest pikkusest. See ongi T_{is} arvutuste aluseks.

Süsinikahela keskmise pikkuse leidmiseks peame teadma molekuli süsinikahelate üldarvu $\sum m_i$ (süsinikahelaks nimetatakse süsiniku aatomite ahelat, kus ühendatud on kaks mingit metüülradiikaali).

Süsinikahelate üldarv leitakse valemiga:

$$m_i = [M_r (M_r - 1)] / 2, \quad (2.20)$$

kus m_i - i-süsinikahelate arv, mis koosneb C_i -st süsiniku aatomist;

$M_r - CH_3$ (radikal) gruppide arv aine molekulis.

Süsinikahela pikkust l_{ksk} arvutatakse valemiga:

$$l_{ksk} = \sum_i m_i \cdot C_i / \sum_i m_i.$$

Arvestades valemit (2.20) saame:

$$l_{ksk} = 2 \sum_i m_i C_i / [M_r (M_r - 1)], \quad (2.21)$$

Valemit (2.21) võime kasutada I_{ksk} leidmiseks nii alkaanidel kui ka aromaatsel süsivesinikel (areenidel), samuti küllastatud ühealuselistel alkoholidel. Areenide puhul I_{ksk} arvutamisel tuleb arvestada aromaatsete radikalidega (arüülradikalid) – fenüül C_6H_5 , alkoholide puhul – hüdroksüülrühma OH. Fenüülrühma võib vaadelda nii lõpp– kui vahelülina. Kui fenüülrühm seostub kahe või enam radikaliga, siis fenüülrühma arvestatakse süsinikahelas kui lõpp ja ka vahelüli.

Hüdroksüülrühma süsinikahelas loetakse lõplülis. Seetõttu arvestatakse mitte ainult kõiki süsiniklülisid, mis on metüülradikalidega ühendatud, vaid ka neid kõiki lülisid, mis seovad metüülradikale hüdroksüülrühmaga. Tinglikult võetakse, et fenüül- ja hüdroksüülrühm muudavad süsinikahela pikkust, seetõttu viiakse sisse vastavad parandused.

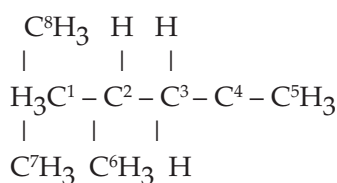
Hüdroksüülrühm pikendab süsinikahelat ühe aatomi võrra, seetõttu parandus on +1. Fenüülrühm lühendab seevastu ühe aatomi võrra, mistõttu parandus on –1. Sellest lähtudes võib areeni süsinikahela pikkus olla null, näiteks tolueenil või ka negatiivne, näiteks benseenil ja difenüülil.

T_{is} olenevus I_{ksk} –st kujutab endast kahanevat funktsiooni paindepunktiga. Analüütiline väljund sellele olenevusele on keeruline. Seetõttu on T_{is} arvutamiseks koostatud tabelid T_{is} olenevusest I_{ksk} –st. (tabelid 12,13,14 LISAS).

Arvutuslike ja katsetulemuste vahe ei ole ületanud 5%.

NÄIDE 1. Arvutada 2,2,3-trimetüülpentaani T_{is} .

Ühendi struktuurvalem on



Arvutame valemi (2.20) abil süsinikahelat üldarvu.

Molekulis on ainult 5 metüülradikali: $M_r = 5$.

$$\sum_i m_i = [5(5-1)]/2 = 10; \quad m_i = 10$$

Leiame erineva C aatomite arvuga C ahelad:

Esimene ahel C-aatomite arvuga: $C_1 = 5$; $m_1 = 3$.

See on 1-2-3-4-5; 5-4-3-2-8; 5-4-3-2-7

Teine ahel: $C_2 = 4$; $m_2 = 4$.

See on 1-2-3-6; 5-4-3-6; 7-2-3-6; 8-2-3-6.

Kolmas ahel: $C_3 = 3$; $m_3 = 3$.

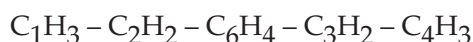
See on 1-2-7; 1-2-8; 7-2-8.

Leiame I_{ksk} valemi (2.21) abil:

$$I_{\text{ksk}} = [2(3 \cdot 5 + 4 \cdot 4 + 3 \cdot 3) / 5(5-1)] = 4$$

Tabelist 12 (LISA) leiame $I_{\text{ksk}} = 4$ T_{is} antud ainele = 686 K.

NÄIDE 2. Arvutada Tis 1,4-dietüülbenseenile.
Struktuurivalem



C-ahelate üldarv:

$$\sum_i m_i = [3(3-1)/2] = 3$$

Lõpprühmade arv $M_r = 3$ (2 metüül-ja üks fenüülgrupp).

Leiame C ahela erinevate C aatomite korral. Siinjuures on vaja arvestada, et fenüülrühm lühendab C-ahelat ühe aatomi võrra.

C ahelat, mis koosnedes kolmest C aatomist ($C_1=3$), on kõigest üks ($m_1=1$): 1,2-fenüül-3,4.

Sel ahelal on neli C-aatomit, kuid siia kuulub fenüültuum (ring), seetõttu väheneb C-ahel ühe aatomi võrra.

Ühendis on 2 C-ahelat ($m^2=2$) C aatomite arvuga 1($C_2=1$): 1,2 fenüül; 4,3 fenüül.

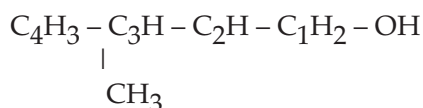
Valemi (2.21) abil leiame I_{ksk} :

$$I_{\text{ksk}} = [2(1 \cdot 3 + 2 \cdot 1)] / [3 \cdot (3-1)] = 1,67 = 1,7$$

Tabelist 13 LISA leiame ühendile vastava $T_{\text{is}} = 705 \text{ K}$.

NÄIDE 3. Arvutada 3-metüül-butanool-1 T_{is} .

Struktuurivalem:



C-ahelate üldarv:

$$\sum_i m_i = [3(3-1)/2] = 3$$

$M_r = 3$ (2 metüülrühma ja 1 hüdroksüülrühm). C ahel koosneb viiest C aatomist ja ühest OH rühmast.

C ahelaid, mis koosnevad neljast C aatomist ja ühest hüdroksüülrühmast, st $C_1=5$, on üldse kaks ($m_1=2$): OH-1-2-3-4; OH-1-2-3-5. Hüdroksüülrühm pikendab C ahelat ühe aatomi võrra. Peale selle, on meil üks C-ahel ($m=1$) kolme C aatomiga ($C_3=3$).

I_{ksk} on:

$$I_{\text{ksk}} = [2(2 \cdot 5 + 1 \cdot 3)] / [3 \cdot (3-1)] = 4,33 = 4,3$$

Tabelist 14 (LISA) leiame aine $T_{\text{is}} = 614 \text{ K}$.

3. AINETE ISESÜTTIVUS

3.1. Isekuumenemine ja isesüttimine

Kõik õhuga kokkupuutuvad põlevained teatud temperatuuril hakkavad oksüdeeruma. Erinevate ainete oksüdeerumiskiirused on sõltuvad temperatuurist. Värske alumiiniumpulbri ohtlik isekuumenemine võib alata juba 16 °C juures, valge fosfor hakkab juba tavalisel temperatuuril oksüdeerudes kiirelt kuumenema ja süttib põlema.

Oksüdeerumine on soojust eraldav protsess ning soojuseeralduse kiiruse ülekaalus olek soojusärrande kiiruse suhtes põhjustab aine isekuumenemise. Mõnede ainete isekuumenemist ei põhjusta ainult oksüdatsioon, vaid ka teised eksotermilised reaktsioonid, näiteks küllastamata ühendite polümerisatsioon ning rida teisi füüsikalisi ja bioloogilisi nähtusi. Need protsessid põhjustavad isekuumenemise siiski algstaadiumis ega ole määravad isesüttimise eelstaadiumis.

Isekuumenemine läheb üle põlemiseks siis, kui temperatuur on tõusnud isesüttimistemperatuurini. Selisel temperatuuril toimub eksotermiliste protsesside kiiruse järsk tõus, mis lõpetab isekuumenemise süttimisega.

Iseüttimistemperatuur on põlevainetel erinev: $T_{is} > 770 \text{ K}/497^{\circ}\text{C} \dots T_{is} < 290 \text{ K}/17^{\circ}\text{C}$.

Näiteks Al pulber. Oksüdeerumisel tema temperatuur tõuseb alguses suhteliselt aeglaselt, st toimub isekuumenemisprotsess. Teatud temperatuuril aga isekuumenemine järsult kiireneb ja läheb üle põlemiseks. Al pulbri isekuumenemine võib alata temperatuuril 290 K/170°C... 320 K/470°C.

Teine näide: Tükike veest välja võetud ja filterpaberiga kuivatatud valget fosforit hakkab oksüdeeruma 290 K/170°C... 320 K/470°C juures. Oksüdeerumise tulemusena ta kuumeneb sellise temperatuurini, mille juures algab põlemine.

Temperatuuri, mille juures algab süsteemi isekuumenemise kiirenemine kuni süttimiseni, me vaatleme kui isesüttimistemperatuuri. Järelikult on Al puudri isesüttimistemperatuur

290 K ...320 K (170°C... 470°C) ning valgel fosforil ei ole kõrgem kui 290 K ...320 K (170°C... 470°C). Temperatuuri 290 K ...320 K nimetame tavaliseks, kui aga 290 K – see on keskmine ruumitemperatuur ja 320 K on õhu kõrgeim temperatuuri piir lõunalaiuskraadidel.

Madala isesüttimistemperatuuriga võivad olla nii vedelikud kui ka gaasid. Madala isesüttimistemperatuuriga on näiteks taimne õli, mis katab kiudainete pindu õhukese kihina mille isesüttimistemperatuur on 290 K ...320 K (170°C... 470°C). Mitmetel gaasilistel ühenditel, näiteks silaanil (SiH_4), broomvesinikul (HBr), broomatsetüleenil (C_2Br_2) on isesüttimistemperatuur alla 290-320 K (170°C... 470°C). Õhuhapniku käes need gaasid tavatemperatuuril süttivad. Seega võib kõiki põlevaineid tinglikult jaotada kahte gruppi: ained, mille isesüttimistemperatuur on üle 320 K (470°C) ja teine grupp, kus see on alla 320 K (470°C). Esimese grupi ained on võimelised süttima ainult välissüüteallika toimele. Teise grupi ained on võimelised süttima ise, kui ümbritseva keskkonna temperatuur ühtib isesüttimistemperatuuriga. Need ained on väga tuleohtlikud, nende puhul võib isekuumenemine viia isesüttimiseni. Nende ladustamisel, transpordil ja vastuvõtul (üldse käitlemisel) peab olema pidev kontroll temperatuuri ja teiste süttimist soodustavate tegurite üle. Mitmeid aineid tuleb hoida ja töödelda õhuhapniku vabas keskkonnas (vee all, hermeetiliselt suletavates anumates/mahutites vms.). Sellest kõigest tulenevalt moodustavad nad eri kategooria grupi.

Teise grupi aineid nimetataksegi isesüttivateks ja seda protsessi, kus üha kiirenev isekuumenemine (NB! keemilise reaktsiooni – oksüdatsioonireaktsiooni kiirus kasvab temperatuuri tõusuga. Hessi seadus!) viib süttimiseni, nimetatakse isesüttimisprotsessiks.

Märkus: Venekeelses kirjanduses on sisuliselt kaks sarnast põlemisprotsessi mõistet „samovosplameneniye“ ja „samovozgoraniye“

Mõistet „samovosplameneniye“ (inglise keeles: flash over, flashover, flash over; saksa keeles: Feuersprung, Feuerübersprung, Flashover, Flash-over; soome keeles: lieskahdus) kasutatakse ainete puhul, mille isesüttimistemperatuur on kõrgem tavalisest temperatuurist.

Mõistet „samovozgoraniye“ (inglise keeles: spontaneous ignition, self-ignition, autoignition; saksa keeles: Selbstentzündung, Selbstzündung, Spontane Entzündung; soome keeles: itsesyttyminen) kasutatakse ainete puhul, mille isesüttimistemperatuur on 17...47 °C või alla selle. Siin toimub süttimine isekuumenemisest tulenevalt, ilma välise süüteallikata.

Teatud hulk isesüttivaid aineid on ka tahked. Vedelikest on seda tüüpi tuntumad taimeõlid. Kuid nemadki on võimelised isesüttimisele teatud tingimustel – siis, kui nad on õhukese kihina puiste-, kiud- ja peenes- tatud ainete peal. Tööstuslikud isesüttivad ained (nt kaevandatud kivisüsi) kuumenevad tingimustel kui tekkiv soojushulk (oksüdatsioonireaktsioonil) ületab soojuskaot ümbritsevasse keskkonda. Progresseeruv isekuumenemine võib lõppeda süttimisega (isesüttimisega).

Isesüttimisprotsessi kvantitatiivne kirjeldus tugineb soojusbilansil tekkiva soojuse ja mitmesugustel vii- sidel lahkuva soojusega. Süsteemi sisenev soojus moodustub materjali oksüdatsioonireaktsioonil õhu- hapnikuga eksotermiline reaktsioon! Tekkinud soojushulk jaotub: materjali soojendamiseks kuluv soojushulk, eralduvate reaktsioonisaadustega lahkuv soojushulk, soojusjuhtivuse tõttu eralduv soojushulk ja teised soojust (energiat) nõudvad protsessid (nt materjalist aurustuv vesi/niiskus).

Soojusbilansi analüüsil selgub, et isesüttivad on oksüdeeruvate materjalide suured kogused, kus välis- pinna ja staabelduse (kuhi, virn vms) mahu suhe pole suur. Vähendades staabelduse kõrgust, võib saa- vutada sellise S/V maksimaalsuhte (optimaalse!), kus isesüttimine pole võimalik. See ohutu kuhjakõrgus näiteks kivisüsi ongi normiks ladustamisel.

Õhu juurdepääs (juurdevool) isesüttimisprotsessil on suure tähtsusega. Ta mõjutab nii tekkivat soojus- hulka (sellest oleneb ju hapniku kontsentratsioon) kui ka eralduvat soojushulka, mis lahkuv protsessist eralduva õhuga (NB! Õhus on märkimisväärne kogus lämmastikku).

Õhu väga väikese kiiruse ($\omega_0 \rightarrow 0$) puhul toimub õhuhapniku juurdepääs materjalile difusiooni teel, mitte filtratsiooni teel. Selliselt toimub freesturba kuhjas, kus filtratsioonivõime on ligilähedane nullile. Õhu lii- kumiskiiruse kasvades hapniku kontsentratsioon isesüttivas materjalis suureneb ja ühtlustub võrreldes hapniku kontsentratsiooniga õhus. Siinjuures oksüdatsiooni kiirus ning järelikult ka eralduva soojuse kii- rus saavutavad maksimumi olenedes ainult temperatuurist. Sellisel juhul õhu liikumise kiirus ei avalda enam mõju soojuse eraldusele, mõjudes ainult soojuse eraldumisele materjalist.

Sellistel tingimustel õhu liikumiskiiruse suurenemine suurendab hapniku kontsentratsiooni suhteliselt vähe, seega ka mõjub vähe oksüdatsiooni kiirusele. Suureneb üksnes soojuse eraldumine ning teatud õhu kiirusel võib isekuumenemise asemel aset leida hoopis materjali jahtumine.

Näiteks peale peenestamist kivisüsi kuhjas ei kuumene, kuna temast kergesti läbitungiv õhk ja loomulik õhu tsirkulatsioon tagab oksüdatsioonil tekkiva soojuse eraldumise.

Praktika näitab, et tahkete ainete isekuumenemine areneb alguses küllaltki ühtlaselt kogu mahus, kuna madalatel temperatuuridel on hapnikutarve väike ning teda piisab isegi selliste oksüdeeruva materjali pindadele, kus õhu juurdepääs on halb. Seetõttu õhu ebaühtlane juurdepääs tavaliselt ei avalda protsessile olulist mõju. Teatud temperatuuri tõusuga kaasneb ebaühtlase õhu juurdepääsuga ka materjali teatud kohtade (termopesad) temperatuuri tõus. Seetõttu soodustub soojuse ülekande piki õhuvoolu, mis põh- justab materjali temperatuuri tõusu maksimumini õhuvoolu lõpposas.

Kõrgetel temperatuuridel, õhu väikesel kiirusel suurem osa hapnikust kulub ära õhuvoolu algosas. Siin toimubki kõige suurem soojuse eraldumine oksüdeerumise arvel. Õhuvoolu lõpuosas on oksüdatsioonil eralduva soojuse kogus väiksem ning materjali soojenemine toimub ainult edasikandunud soojuse arvel. Selle tulemusena protsessi kõrgetel temperatuuridel on temperatuurimaksimum nihutatud õhuvoolu alg- osasse. Seega tahkete ainete oksüdatsiooniprotsessil moodustuvad eraldiasetsevad isesüttimiskolded (ter- mopesad), mis iseseisvalt arenedes võivad ka ühineda ning kiirendada isesüttimist kui põlemisprotsessi algust.

Isekuumenemise periood (induktsiooniperiood) on isesüttivatel ainetel ajaliselt erinev ning oleneb põ- levmaterjali agregaatolekust, pinna ja mahu suhtest ning muudest teguritest. Kõige lühem induktsiooni- periood on gaasidel ja vedelikel, mille aurud kergesti oksüdeeruvad .

Tahkete erimõõduliste tükiliste materjalide induktsiooniperiood võib olla suhteliselt pikk. See seletub eel- kõige tunduvalt väiksema oksüdeeruva pinnaga, õhu difusiooni kiirusega oksüdeeruva pinnani jm.

Õhu käes isekuumenevaid ja isesüttimisvõimelisi aineid võib jaotada järgnevatesse gruppidesse:

- 1) õlid ja rasvad;
- 2) rauasulfiidid;
- 3) taimsed saadused ja turvas;
- 4) kivisööed;
- 5) individuaalsed keemilised ühendid ja nende segud;

3.2 Õlide ja rasvade isekuumenemine

Õlide ja rasvade isekuumenemine võib põhjustada isesüttimise, seega ka tulekahju. Õlid jaotuvad: mineraalsed, taimsed ja loomsed.

Mineraalsed õlid (masina-, trafo-, solaarõli) saadakse nafta töötlemisel. Nende koostises on peamiselt alkaanid. Nad on võimelised õhu käes oksüdeeruma ainult kõrgetel temperatuuridel, mistõttu neid loetakse mitte isesüttivateks. Mineraalõliste kaltsude süttimist võib ilmselt põhjendada nendes sisalduvate taimse õli jääkidega.

Taimsed õlid (lina-, kanepi-, puuvilla jt. õlid) erinevad koostiselt mineraalõlidest. Nad kuuluvad rasvade klassi ja kujutavad endast kõrgmolekulaarsete rasvhapete glütseriidide segu. Taimseteks õlideks loetakse palmitiini ($C_{15}H_{31}COOH$), steariini ($C_{17}H_{35}COOH$) ning teiste küllastatud karboksüülhapete (rasvhapete) ja oleiini ($C_{17}H_{33}COOH$), linooli ($C_{17}H_{31}COOH$), linoleeni ($C_{17}H_{29}COOH$) ning teiste küllastamata karboksüülhapete (rasvhapete) glütseriide. Küllastatud karboksüülhapete (palmitiini- ja steariini-) glütseriidid on tahked ning moodustavad loomsete rasvade (looma-, lamba-) põhikoostise. Küllastamata karboksüülhapete (oleiini-, linooli-, linoleeni-) glütseriidid on vedelad. Nad on peaaegu kõikide taimsete õlide koostises. Nendes olevad küllastamata sidemed ($-C=C-$) põhjustavadki teatud tingimustel isekuumenemise ning isesüttimise. Tabelis 3.1 on toodud mõnede taimsete õlide ja loomsete rasvade koostised.

Tabel 3.1 Rasvade ja õlide koostis, %

| Rasvad ja õlid | Hapete glütseriidid | | | |
|----------------|-------------------------|----------|--------|--------|
| | palmitiini- ja steariin | oleiini- | linool | teised |
| <u>Rasvad</u> | | | | |
| looma- | 60 | 40 | 0 | 0 |
| lamba | 60 | 38 | 2 | 0 |
| sea- | 46 | 50 | 4 | 0 |
| <u>Õlid</u> | | | | |
| päevalille | 9 | 38 | 53 | 0 |
| puuvilla | 25 | 25 | 47 | 3 |
| lina | 8 | 18 | 30 | 47 |
| soja | 10 | 25 | 52 | 13 |

Tabelist nähtub, et küllastumata hapete glütseriide on kõige enam taimeõlides. Taimeõlide oksüdatsiooni saab kirjeldada oksüdatsiooni peroksiidide teooria abil. Oksüdatsiooniprotsessil moodustuvad ebapüsiivad peroksiidid ja hüdroperoksiidid, millede lagunemisel moodustuvad vabad radikaalid (vaba valentsidemega hapniku aatomid). Need radikaalid võtavad osa sidemete jätkamise reaktsioonides. Samaaegselt küllastumata ühendite oksüdatsiooniga toimub nende polümerisatsioon. Küllastumata rasvhapete glütseriidide oksüdatsioon ja polümerisatsioon toimuvad madalal temperatuuril soojuse eraldumisega.

Õlide ja rasvade isekuumenemine ja isesüttimine võib toimuda ainult teatud tingimustel:

- a) rasvhapete glütseriidide teatud kontsentratsiooni puhul;
- b) rasvade ja õlide suure oksüdeeruva pinna ja väikese soojuseralduse puhul;
- c) rasvade ja õlide koguse ja nende poolt immutatud poorse, kiulise vm materjali pinna teatud suhetest.

Mitte kõik õlid ja rasvad ei kuumene ega sütti ühtemoodi. See seletub glütseriidide erineva sisalduse ja koostisega. Näiteks on linaõlis 42,5-45,2% linoleenhappe glütseriide, kus igas happemolekuli radikaalis on kolm kaksiksidet ($C=C$). Mida rohkem on küllastamata sidemeid, seda enam on võimalus isekuume-

nemisele ja isesüttimisele teistel võrdsetel tingimustel.

Taimsete õlide ja rasvade isekuumenemise-ja isesüttimisvõime hindamisel kasutatakse nn joodarvu, so joodi kogus kg-des, mis ühineb 100 kg õli või rasvaga. Joodarv on seda suurem, mida rohkem on küllastamata sidemeid (C=C). Kui joodarv on alla 50, ka laborikatsed tõestavad selliste õlide ja rasvade isesüttimise võimatust. Tabelis 3.2 on toodud mõnede õlide ja rasvade joodarvud.

Tabel 3.2 Rasvade ja õlide joodarvud.

| Õlid ja rasvad | | Tihedus, kg/m ³ 288,15 K juures | Joodarv |
|----------------|----------------------|---|---------|
| Õlid | lina | 920-927 | 175-192 |
| | perüll | 928-934 | 190-192 |
| | soja | 924-929 | 114-139 |
| | pähkli | 925-926 | 131-143 |
| | moon | 924-927 | 131-143 |
| | kanepi | 925-933 | 145-167 |
| | tunga | 936-944 | 154-176 |
| | päevalille | 920-926 | 127-136 |
| | puuvilla | 920-930 | 100-120 |
| | sinepi | 912-920 | 96-107 |
| | kastoor | 950-970 | 82-86 |
| Rasvad | looma | 937-953 | 32-47 |
| | lamba | 937-961 | 31-46 |
| | sea | 915-923 | 46-66 |
| | tursa | 925-928 | 160-180 |
| | vaala | 925-933 | 122-162 |
| | delfiini | 926-930 | 99-127 |
| | merelõvi | 926 | 168 |
| | tehniline rasv | - | 70-80 |
| | tehniline oleiinhape | - | 80-115 |

Tavaelus kasutatavatest õlidest on kõige suurem joodarv linaseemneõlil (kasutatakse nt. õlivärvide valmistamisel). Linaõlised kiulised materjalid on tunduvalt isesüttimisvõimelisemad võrreldes teiste õlidega. Näiteks 150 g klaasvati immutamisel 50 g linaõliga võib isesüttimine aset leida 368 K(95°C) temperatuuril $6 \cdot 10^3$ sekundi jooksul, samadel tingimustel puuvillaõliga immutatult on aeg 12,12 $\cdot 10^3$ sekundit.

Linaõlist toodetud värnitsal on samad omadused, kuigi joodarv on väiksem kui linaõlil. See seletub sikatiivi (katalüsaatori) lisamisega, mis kiirendab nii oksüdatsiooni kui ka polümerisatsiooniprotsessi, st värnitsa kuivamist. See protsess on eksotermiline. Kui sikatiivi sisaldava värnitsaga on immutatud poorsed materjalid, siis suurenenud oksüdatsioonivõime tõttu on nad märkimisväärselt isesüttimisvõimelised.

Poolnaturaalsed värnitsad, mille koostises peale värnitsa on ka lahusteid on vähem isesüttimisvõimelised. Sünteetilised värnitsad pole üldse isesüttimisvõimelised.

Kalade ja mereloomade rasvadel on küll kõrge joodarv, kuid nendes väikestes kogustes sisalduvad tahked ained (inhibiitorid) aeglustavad oksüdatsioonireaktsiooni ning seetõttu pole need rasvad märkimisväärselt isesüttimisvõimega.

Anumates ja mahutites olevad rasvade, õlide või värnitsate puhul ei täheldata isekuumenemist, sest õhuga kokkupuutepind on väga väike. Intensiiivseks oksüdatsiooniks on vajalik ka suur reaktsioonipind. Selline pind tekib kiulise ja poorse materjali ning peeneks jahvatatud poorse materjali immutamisel õliga (nt vatt, kaltsud, takud, saepuru, laastud jms.).

Kirjanduse andmetel on $1 \cdot 10^{-3}$ kg villa või tekstiilvati pindala 0,1 – 0,15 m², klaasvatil – 0,054 m², maalritahmal – 80 m².

Kui neid materjale immutada õliga võib arvestada isekuumenemisega ja isesüttimisega. Viimane leiab siiski aset teatud tingimustel, eelkõige sellistel, kus soojuse äraandepind jääb tunduvalt alla soojuse tekke

(oksüdatsioon) pinnale. Sellised tingimused tekivad eeltoodud materjali ladustamisel kuhjadesse, staa-beldusse, pakkidesse ja on ka üksteisele lähedal.

Teada on kuivatist väljavõetud vahariide rulli isekuumenemine süttimiseni. Kuivatis, kus temperatuur oli tootmisruumi temperatuurist kõrgem, ta ei süttinud, kuna oksüdatsioonipind oli võrdne soojuse ära-andepinnaga. Vahariide rullis olek soojuse äraande pind vähenes tunduvalt, oksüdatsioonipind jäi aga peaaegu samaks.

Tabeli 3.3 andmetest nähtub, et materjali isesüttivus oleneb oksüdatsiooni (soojuse tekke) ja soojuse ära-ande pinna suhtest. See suhe ei mõjuta üksnes isesüttimist vaid ka induktsiooniperioodi.

Tabel 3.3 Linaõliga immutatud klaasvati massi mõju linaõli isesüttimisele (õhu temperatuur 368 K/950C.)

| Näidise mass, kg | | Oksüdatsiooni ja soojus- äraande pinna suhe | Katse tulemused |
|------------------|--------|--|--|
| vatt | õli | | |
| 0,0805 | 0,0263 | 86,8 | $7,26 \cdot 10^3$ s pärast algas kuumenemine mille tagajärjel tõusis temperatuur 473 K/200°C-ni, seejärel algas jahtumine. Isesüttimist ei toimunud. |
| 0,099 | 0,0332 | 92,5 | $8,7 \cdot 10^3$ s pärast algas kuumenemine, mis viis süttimiseni |
| 0,148 | 0,0500 | 107,7 | Kuumenemine algas $9,6 \cdot 10^3$ s pärast ja lõppes süttimisega |

Katsetel on kindlaks tehtud ka teiste nn immutusõlide mõju, nt immutatud klaasvati isesüttimine võimaldub $S/F \geq 90$ puhul (S – oksüdatsiooni pind ja F –soojuse äraande pind). Puuvillavati puhul on see suhe piires 50...60.

Oluline isesüttivuse seisukohalt on ka immutatava õli ja materjali koguse suhe. Kui õli või värnitsa kogus on väga suur, siis isesüttimisvõime väheneb: õli ülehulga puhul väheneb oksüdatsiooni pind, järelikult väheneb ka eralduva soojuse hulk. Isekuumenemine ei toimu kiirenevas tempos, mis on vajalik isesüttimise puhul.

Linaõliga immutatud klaasvatiga tehtud katsed näitasid, et 8-13% linaõli kogus ei niisuta vati kogust täielikult ning isesüttimist ei täheldatud isegi õhu temperatuuril 368 K/95°C.

25-35% koguse korral toimus isekuumenemine, mille tulemusena tõusis temperatuur 833-843 K/560°C - 570°C-ni. 57,8% õli kontsentratsiooni korral isekuumenemise algus veidi viibis ning maksimaalne temperatuur ulatus vaid 700 K/427°C-ni.

Tuleb täheldada, et optimaalne õli (rasva) ja kiudmaterjali suhe oleneb nii immutatavast materjalist kui ka õlide ja rasvade omadustest. Näiteks puuvilla vati isesüttimisvõime immutatult värnitsaga on parim suhte 2:1 korral, st ühe vati massiosa kohta kaks massiosa värnitsat. Teiste ainete puhul on see suhe muidugi erinev ning on määratav alati ainult katseliselt.

Õlide ja rasvade isesüttimine oleneb ka õliga immutatud materjali pakketihedusest. Materjali pakketiheduse suurenemisel täheldatakse isesüttimisvõime suurenemist, aga seda teatud tiheduse piirini. Selle piiri ületamisel oht isesüttimisele väheneb. Näiteks, 0,1 kg 3% sikatiivi sisaldusega linaõliga immutatud 0,05 kg puuvillavati isesüttimine õhu temperatuuril 293 K/20°C tekkis $14,2 \cdot 10^3$ – $19,8 \cdot 10^3$ sekundi pärast. Sama vatikogus ent pressitult vaid kuuenes $10,8 \cdot 10^3$ sekundi jooksul 433 K/160°C-ni. See seletub sellega, et pressitult on tunduvalt vähenenud oksüdatsioonipind, raskenenud on õhu juurdepääs õlile. See tingib soojuse tekke vähenemise ja isekuumenemise minimaalsuse.

Peale eeltoodud tingimuste oleneb isesüttimine ka ümbritseva õhu temperatuurist. Mida kõrgem see on, seda lühem on induktsiooni periood seda väiksem optimaalsest võib olla imbinud õli ja immutatud materjali kogus.

Näiteks, linaõliga immutatud 0,05 kg puuvillavatti temperatuuril 323 K/50°C hakkas kuumenema $42,84 \cdot 10^4$ sekundi pärast, siis 333 K/60°C juures – $19,44 \cdot 10^4$ s, 343 K/70°C juures – $8,172 \cdot 10^4$ s ja 373 K/100°C juures juba $0,72 \cdot 10^4$ sekundi möödudes. Selline seaduspärasus kehtib ka madalamatel temperatuuridel. Madalaim temperatuur, kus on täheldatud õlide ja rasvade isekuumenemist/isesüttimist on 283-288 K/10°C-15°C.

Õliga immutatud materjalide induktsiooniperiood võib olla piires mõnest tunnist kuni mitme päevani. See oleneb õli või rasva olekust, tema sisaldusest materjalis, õhu temperatuurist ja muudest teguritest.

3.3.Raudsulfiidide isekuumenemine

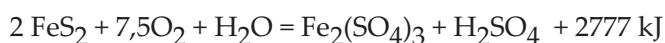
Väävelvesinikhape (H_2S) sooladel – sulfiididel FeS , FeS_2 , Fe_2S_3 on isesüttimisvõime. See asjaolu on põhjustanud mitmeid tulekahjusid. Paljud sulfiidid on looduses ka vabas olekus, teised tekivad tehnoloogilistes seadmetes ja põlevainete hoidlates.

Looduses leiduvat FeS_2 nimetatakse püriidiks (ka nn “kassikuld”), teda sisaldub ka kiviis, värviliste metallide maakides, isegi rauamaagis. Teised sulfiidid FeS ja Fe_2S_3 moodustuvad tehnoloogilistes seadmetes, kus töödeldakse või hoitakse H_2S , väävli või orgaanilisi väävliühendeid. Nad on võrreldes püriidiga palju tuleohtlikumad, sest nende süttimine toimub sageli õhuga segunenud kuumade gaaside ja aurude keskkonnas.

Kõikide sulfiidide isesüttimise põhjus on nende võime oksüdeeruda õhuhapniku keskkonnas juba tavalisel temperatuuril. Maa sees olev püriit kiviis, raua- või vasemaagi koostises ei kuumene ega seega ka ei sütti, ent õhu kätte sattunult algab oksüdeerumine ja isekuumenemine. Isekuumenemisest tingitud süttimist esineb näiteks H_2SO_4 tootmisel (püriit on tooraine), kaevandustes ja ladudes. Oksüdeerumiprotsess on eksotermiline:

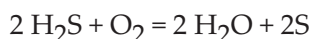


Püriidi oksüdatsiooni soodustab niiskus. Sellisel juhul toimuv reaktsioon on järgmine:

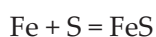


Moodustuva rauasulfaadi maht põhjustab pragunemist ja peenendumist, mis soodustab isekuumenemist/oksüdatsiooni.

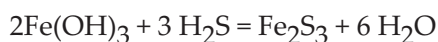
Tähelepanu vääriv on naftasaaduste mahutites tekkivate rauasulfiidide oksüdatsioon/isekuumenemine. FeS ja Fe_2S_3 tekivad väävelvesiniku ja mahuti teraskonstruktsiooni korrosioonisaaduste või väävli ja raua vahel. Rauasulfiidide tekkemehhanism oleneb temperatuurist. Kui see on kõrgem H_2S dissotsiatsiooni temperatuurist (583 K / 310°C), siis rauasulfiidid moodustuvad raua ja elementaarse väävli, mis moodustub H_2S ja teiste väävliühendite lagunemisel, vahel. Elementaarne väävel võib moodustuda ka H_2S oksüdatsioonil hapnikuvaeses olukorras:



Mahutiseinale tekkiv väävel ühineb rauaga:



Eeltoodud temperatuuridel moodustub peamiselt FeS . Alla 583 K/ 310°C on rauasulfiidide tekkeprotsess teistsugune. Katsed on näidanud, et sulfiidide tekkes ei osale H_2S kõrval mitte raud, vaid raua korrosioonisaadused (rauahüdroksiid):



Rauasulfiidide tekke vältimiseks puhastatakse töödeldavaid või hoitavaid saadusi väävelvesinikust, mahutid kaetakse korrosioonikaitse vahenditega jms.

3.4 Kaevandatud süte isekuumenemine

Kaevandatud süsi on põhiliselt kõrgmolekulaarsete orgaaniliste ühendite segu, mis koosneb keerulise struktuuriga polütsükliilistest süsivesinikest või nende hapnikderivaatidest. Söed (kivisüsi, pruunsüsi) on kuhjades isesüttimisvõimelised. Selle põhjuseks söemassi oksüdeerumisvõime õhuhapniku toimel suhteliselt madalatel temperatuuridel – alla 323 K/ 50°C. Söe ja hapniku vastastikune toime algab hapniku adsorptsiooniga söe pinnale, mis on eksotermiline protsess. Juhul kui soojusäraande pind on piisavalt suur, siis adsorptsioonisoojus hajub kiiresti. Adsorbeerunud hapnik kulub söe pinnal olevate funktsionaalsete rühmade oksüdeerimiseks ning süsinikskeleti sügavuti oksüdeerimiseks. Madalatel temperatuuridel toimuvad need protsessid väga aeglaselt ja piisavalt suure soojusäraande pinna puhul oksüdatsioonil eralduv soojus jõuab hajuda ning isekuumenemist ei toimu. Ent sellistes kogumites, kus

soojusäraanne keskkonda on raskendatud, esineb söemassi isekuumenemine.

Madalatel temperatuuridel toimuva oksüdatsiooniprotsessi mehhanismi võib ette kujutada järgmiselt. Õhuhapnik astub ühendusse temale kõige kättesaadavamate laiade pooride ja söe sisepinnal asuvate C-H pinnarühmadega. Samal ajal toimub hapniku difusioon kitsamatesse pooridesse ja reaktsioon seal asuvate aktiivsete C-H rühmadega. Selliselt moodustub aktiivsete C-H rühmade vahendusel söe-moonoksiid. Hapnikku sisaldavad pinnarühmitused eralduvad aeglaselt söe makromolekulidest ning moodustuvad oksüdatsiooni kerged saadused (H_2O , CO_2 jm). Madalatel temperatuuridel toimub selline eraldumine aeglasemalt kui ühinemine hapnikuga. Oksüdatsioonisaaduste kiht pooride seintel kasvab, takistades söe edasist oksüdeerumist.

Söekuhjas tekkiv isekuumenemine on alguses üldine, st kogu staabelduse/kuhja mahu, välja arvatud pinnakiht paksuses 0,03-0,05 m. Temperatuuri tõustes muutub isekuumenemine pesa-tüübiliseks (termopesa). Selles termopesas temperatuuri tõus on väga aeglane ja võib peatuda söekuhja tuulutamisel. Kuid alates 333 K/60°C isekuumenemise tempo järsult tõuseb, seetõttu nimetatakse seda söe kriitiliseks temperatuuriks.

Isekuumenemise termopesa asukoht kuhjas on seotud alati kahe tingimusega: õhu juurdepääsuga ja soojusäraande piiritlemisega ümbritsevasse keskkonda. Termopesad tekivad sagedamini kõrgusel (aluspin-nast) 0,5 – 1 m ning ca 0,5 m sügavusel pinnakihist. Olenevalt tihedusest ja tüki suuruselt võivad termopesad tekkida ka teistes kohtades – enam kobestatud kohtades. Soojuse eemaldumine termopesast oleneb kuhja mõõtmetest ja õhuvooluga kaasakandumisest. Termopesade asukohad olenevadki kuhja si-semahus olevatest õhuvooludest, mis tekivad sisetemperatuuride erinevuse tõttu võrreldes välistempe-ratuuriga, samuti on mõju ka tuulel.

Kui söekuhja sisetemperatuur on isekuumenemisest tulenevalt kõrgem välistemperatuurist, siis tekivad kuhjas otsetõusulised õhuvoolud. Nende kiirus on seda suurem, mida kõrgem on kuhi ja suurem tempe-ratuurierinevus. Tuule mõju seisneb selles, et termopesad tekivad kuhja tuulepoolel küljel.

Söekuhjade kalduvus isesüttimisele on erinev. Ta on seda suurem, mida väiksem on nende metamorfism, st mida suurem on nendest lendainete väljatulek.

Venemaal kaevandatavad söed jaotatakse oksüdatsioonivõime ja isesüttimisvõime järgi kahte gruppi, tabel 3.4.

Tabel 3.4 Süte klassifikatsioon isesüttimisvõime järgi.

| Söe rühm | Söe liik | Iseloomustus oksüdeeruvuse Ja isesüttimise suhtes |
|----------|---|--|
| Esimene | Kõik antratsiidi sordid ja T marki kivisöed | püsivad |
| Teine | Pruunsöed ja kõik kivisöe liigid, va T mark, | ohtlikud |

Märkus: Eriliiki süte segu loetakse teise rühma kuuluvaks.

Isesüttimist soodustab peensusaste ja püriidi ning niiskuse sisaldus.

Söeterakeste mõõtmete vähenemise kiirendab oksüdatsioonireaktsiooni kiirust. Siinjuures ei täheldata ranget võrdelisust terakeste pinna suhtes.

Tabelis 3.5 on toodud oksüdatsiooni suhtelise kiiruse olenevus terakeste mõõtmetest. Ühikuks on võetud $(0,8-0,35) \cdot 10^{-3}$ m mõõtmetega söeterakeste oksüdatsiooni kiirus.

Tabel 3.5 Oksüdatsiooni suhteline kiirus olenevalt söeterakeste mõõtmetest.

| Tera mõõde, (l· 10 ³ m) | 4,7-2,4 | 2,4-1,1 | 1,1-0,59 | 0,8-0,35 | 0,59-0,3 | 0,3-0,15 | 0,15-0,74 |
|--|---------|---------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| Oksüdatsiooni Suhteline kiirus | 0,21 | 0,41 | 0,73 | 1,00 | 1,24 | 1,79 | 1,97 |

Oksüdatsioonikiiruse suurenedes kasvab ka soojuse tekke kiirus, mis avaldab otsest mõju isekuume-nemisele. Püriit oksüdeerub kergemini kui süsi. Püriidi oksüdeerumine ja sellel eralduv soojus kiirendavad söe oksüdatsiooni ja isekuumenemist. Niiskuse juuresolekul kasvab nii kiirus kui ka püriidi oksüdeeru-

mise sügavus (vt. eespool püriidi oksüdatsiooni niiskuse juuresolekul !). Püriidi puistes sisalduv niiskus soodustab süte oksüdatsiooni.

Süte hoidmisel isesüttimise vältimiseks tehtav ennetustöö:

- a) söekuhja kõrguse piiramine;
- b) söe tihendamine kuhjas õhu juurdepääsu takistamiseks.

Esimene meede reguleerib temperatuuri, sest kuhja kõrgusest oleneb sisemiste õhuvoolude kiirus. Peale selle, kuhja kõrgust vähendades intensiivistub soojusäraanne kuhja S/V suhtarvu suurenemise tõttu. Kuhja alune peab olema pehme pinnas, sest tugeva aluse (nt asfalteeritud või plaatidega kaetud ala) puhul pääseb õhk kergesti kuhja, mis soodustab oksüdatsioonireaktsiooni ning soojuse teket. Kuhja soojusjuhtivuse suurendamiseks on soovitatud sütt ladustada külmunud pinnasele või isegi jäätunud pinnale. Söe ladustamisel nt jaanuaris külmunud maale asetatud puit plaatidele, tõusis temperatuur kuhjas juulikuuks 2,4 K/ 2,40C. Külmunud jäisele pinnale ladustatult toimus aga temperatuuri alanemine. Üldiselt ei soovitata söe ladustamist puitplaatidele.

Teine meede – söe tihendamine – viib söe oksüdatsiooniprotsesside kiiruse miinimumini, mis loomulikult väldib ka isekuumenemist. Tihendamine vähendab tühemike arvu ning seega takistub õhu juurdepääs. Tihendamine väldib ka sademete tungimise kuhja, niiskus aga soodustab isekuumenemisprotsessi.

Kaevandavate süte isesüttimisvõimet on võimalik ka määrata vastavate laboratoorsete seadmete abil.

3.5 Taimse päritoluga saaduste isekuumenemine

Taimsed loomasöödad – hein, põhk, ristikkein, lehed, linnased, humal, silomass jms. - võivad teatud tingimustel isesüttida. Arvatakse, et rohkem kalduvad isekuumenemisele ja isesüttimisele niisked materjalid, kus jätkub mikroorganismide elutegevus. Kuivas materjalis on küll hulgaliselt mikroorganisme, nagu kõikjal, kuid nende elutegevus on pärsitud niiske keskkonna puudumisel. Niiskuse ja mikroorganismide elutegevuse tagajärjel hoogustub mikroorganismide paljunemine. Taimse materjali halva soojusjuhtivuse tõttu tekkiv soojus akumuleerub ja vastavalt sellele tõuseb materjali temperatuur. Temperatuur võib tõusta 343 K / 70°C-ni, mil mikroorganismid hukkuvad. Kuid temperatuuri tõus taimses materjalis veel ei lakka.

Teatud orgaanilised ühendid (pektiinained, valgud jt.ained) lagunevad juba sellel temperatuuril poorse söe moodustumisega, millel on aure ja gaase neelavad (adsorbeerivad) omadused. Adsorptsiooniprotsess on aga alati eksotermiline ning võib põhjustada poorse söe kuumenemist väikese soojuseralduse tõttu. Real juhtudel tõuseb taimse materjali temperatuur 370-400 K/97°C-127°C. Temperatuuri tõus kutsub esile uusi lagunemisreaktsioone ning uute poorse söe koguste teket, mis omakorda suurendades adsorbeerivat pinda tõstab veelgi materjali temperatuuri. Umbes 500 K/227°C juures hakkab lagunema tselluloos, mis moodustab taimse materjali põhiosa. Tselluloosi lagunemise tagajärjel moodustub väga aktiivne süsi, mis intensiivselt oksüdeerub. Oksüdeerumise tagajärjel söe temperatuur taimses materjalis tõuseb ning algab intensiivne isekuumenemine, mis lõpeb isesüttimisega.

Keemilise koostise poolest on puuvill peaaegu puhas tselluloos, kus mikroorganismide elutegevus on raskendatud, ent praktikas on esinenud toor-puuvilla isesüttimist. Isekuumenemise alguse põhjuseks loetakse ikkagi bioloogilisi protsesse, mis toimuvad niiskes toor-puuvilla ladustatud suures massis.

Puit palgina, laudadena või lastudena pole isesüttimisvõimeline. Kuid praktikas on esinenud puitlaastude kuhjade isekuumenemist ning isesüttimist. Näitena on toodud 2,5-3 m kõrguse lumega kaetud laastuhunniku isekuumenemist ja -süttimist.

Iseüttimisohuga on ka puidu või mõne teise tselluloosse materjali termilisel lagunemisel saadav süsi. Puusüsi on võimeline isesüttimisele vahetult peale valmistamist. Seletatakse seda aurude ja gaaside adsorptsiooniga söe pinnale ja pooridesse, siin juures eralduv soojus tõstab söe temperatuuri. Kui soojuse tekkeprotsessi kiirus ületab soojusäraande kiiruse, siis toimub üha kiirenev temperatuuri tõus. Teatud temperatuuri saavutamisel algavad oksüdatsiooniprotsessid, mis lõppkokkuvõttes viivad söe isesüttimiseni.

Puusöe adsorptsioonivõime langeb tema õhu käes hoidmisel/seismisel. Seetõttu kaua õhu käes olnud süsi pole isesüttimiseks võimeline.

Kõikidest turba liikidest on kõige suurema isesüttimisvõimega freesturvas. Põhjuseks on bioloogilised ja

keemilised protsessid, mis leiavad aset suhteliselt madalatel temperatuuridel.

Esmase soojuskoguse tekitavad turbas bioloogilised protsessid-bakterite ja seente elutegevus. Nende areng turbas võib alata 283-290 K/ 10°C-17°C juures ja lõpeb 340 K/67°C juures.

Bakterite toitekeskkonnaks on veeslahustuvad süsivesikute laadsed ained, mis moodustuvad taimse materjali lagunemisel materjali lagunemisel. Bakterite ja seente elutegevuse protsessis eraldub soojus. Lisaks eraldub veel soojust keemiliste protsesside (süsivesikute moodustumise) arvel, mis sel perioodil intensiivselt toimuvad. Tulemuseks on isekuumenemine, mille kiirus oleneb turba iseloomust ja välistingimustest ning võib olla 0,5-4,5 K/°C ööpäevas. Suurt mõju avaldab turba niiskus.

Väga kuivas ja väga niiskes/märjas turbas mikroorganismide areng on raskendatud. Katsed näitavad, et üle 50% niiskusesisaldusega turvas pole isesüttimisvõimelina. Temperatuuril 313-333 K/ 40°C-60°C hakkab isekuumenemise protsessil domineerima teatud turba koostisosade oksüdatsioonil eralduv soojus ja temperatuuril 333-343 K/60°C-70°C on see soojuse eraldumise viis valdav.

Isesüttimise protsessil turba koostis muutub. Kui teha turbaaunast ristlõige, siis 10-15% ristlõike pindalast võtab enda alla poolkoksi tsoon. Poolkoksi kujutab endast võrreldes turba alkoostisega tugevasti süsinikuga rikastatud poorset vähese niiskusesisaldusega (2-5%) massi. Kui poolkoksi massi pragudesse tungib õhk, eriti tugevate tuulte mõjul, siis tõuseb temperatuur kiiresti ning materjal süttib.

Tuleohutuse seisukohalt jaotatakse turvas kolme kategooriasse:

A/1 – ohutu, isekuumenemis-termopesade teket ei täheldatud esimese 3-4 kuulise säilitamise juures.

Temperatuuri tõus on aeglane, ca 0,5 K/°C ööpäevas;

B/2 – keskmise ohtlikkusega, 3-4 kuulisel säilitamisel täheldatakse 2-3 termopesa teket. Temperatuuri ööpäevane tõus on 0,5-1,5 K/°C;

C/3 – ohtlik, siin täheldatakse paljude termopesade teket. Kolme esimese kuu jooksul võib isesüttida üle 10% turbaaunadest. Ööpäevane temperatuuri tõus on 1,5-4,5 K/°C.

Süttimise vältimiseks hoitakse temperatuuri tõus kontrolli all. Ohtliku turbaauna võib katta vähemalt 65% niiskusega turbakihi ja/või püüda vältida õhu pääsu auna sisemusse.

Temperatuuri tõusmisel auna sees 70°C piiridesse, tuleb turbaaun laiali ajada.

3.6 Individuaalsete keemiliste ainete isekuumenemine

Teatud keemilised ained võivad isekuumeneda ja isesüttida kas õhuga või üksteisega kokkupuutumisel. Selliste ainete käitlemisel mistahes etapil võib tekkida tulekahju või plahvatus.

Isesüttimisvõime järgi võib neid aineid jaotada kolme rühma:

1. ained, mis süttivad õhuga kokku puutudes;
2. ained, mis süttivad veega kokku puutudes;
3. ained, mis süttivad üksteisega segunedes.

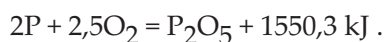
Õhuga kokku puutudes süttivad ained.

Siia rühma kuuluvad: valge fosfor, fosforvesinik PH₃(fosfiin), ränivesinik SiH₄(silaan), tsingipulber, elumiiniumi pulber, leelismetallide karbiidid, metallisulfiidid (H₂S soolad), metallid (Rb ja Cs), arsiinid, antimoniidid, fosfiinid, sulfiidsüsi jt.

Kõik need ained oksüdeeruvad väga intensiivselt soojuse eraldumisega, mille arvel reaktsioonikiirus kasvab ja eralduva soojuse mõjul võib aine ka süttida. Osa ainetest võib õhu kätte sattudes süttida suhteliselt kiiresti, samal ajal mõnede neist süttimist võib oodata hulk aega.

Vaatleme lähemalt nende ainete isesüttimise põhjust.

Valge fosfori (kollane) isesüttimistemperatuur on 293 K/20°C. Õhu käes ta oksüdeerudes kuumeneb sedavõrd, et süttib valge suitsu moodustumisega



Suuri fosforikoguseid hoitakse suurtes basseinides vee all, väiksemaid samuti vee all kinnistes anumates. Veet fosfor ei lahustu. Ka orgaanilistes lahustites, välja arvatud väävelsüsinik, lahustub fosfor halvasti. Väävelvesinikus lahustub ta mistahes vahekorras. Selliseid segusid kasutatakse süütevedelikena.

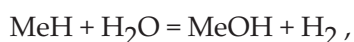
Sellise seguga immutatud põlevmaterjalist väävelsüsinik aurustub ning materjali pinnale jääb fosforkiht oksüdeerub intensiivselt ning süttib. Olenevalt lisatava süütevedeliku kontsentratsioonist võib isesüttimist esile kutsuda erinevate ajavahemike järel. (NB! Valge fosfor on äärmiselt mürgine!).

Paljud metallid ja metallipulbrid võivad õhuga kokku puutudes süttida tänu intensiivsele oksüdatsioonile. Kompaktsel kujul on ohtlikud rubiidium ja tseesium. Alumiiniumi, tsingi ja raua pulbrid on isesüttimisvõimelised.

Eriti aktiivselt toimub alumiiniumipulbri oksüdatsioon, seda soodustab õhuniiskus (niiskes õhus toimub isesüttimine kiiremini kui kuivas õhus). Al-pulbrit toodetakse inertgaasi atmosfääris. Et vältida kiiret oksüdatsiooni, kaetakse Al-pulbri terakesed õhukese parafiinikihiga. Praktikas on juhuseid, kus kaitsekile on kas lahustite või kuumuse toime hävinud ning pulber süttib õhu käes.

Leelismetallide (Li, Na, K jt.) karbiidid lagunevad niiskes õhus atsetüleeniks ja vastava metalli hüdroksiidiks. Selle reaktsiooni soojusest teatud tingimustel isegi piisab temperatuuri tõstmiseks mitte ainult eralduva atsetüleeni süttimiseks vaid süttida võib ka lähtekarbiid.

Leelismetallide (Li, Na, K, Rb, Cs) hüdriidid (kõik on tahked kristallilised ühendid) neelavad intensiivselt õhuniiskust, ise seejuures kuumenedes:



kus Me on Li, Na, K, Rb, Cs. Hüdriidide NaH, KH, RbH, CsH kuumenemine põhjustab nende süttimise. LiH muutub õhu niiskuse ja õhus oleva CO_2 toime järgmisteks ühenditeks: LiOH, LiO_2 , Li_2CO_3 .

Leelismetallidest on kõige aktiivsemad K, Rb ja Cs võrreldes Li ja Na-ga. Liitiumil tekib õhuniiskuse toime õhuke teatud kaitsetoimega kile õhuhapniku edasise toime suhtes. 100% lähedase õhu niiskussalduse korral kattub Li pinnal $\frac{2}{3}$ LiOH ja $\frac{1}{3}$ LiCO_3 sisaldusega kiht.

Õhuniiskuse toime tekib Na pinnale hallikas Na_2O kiht, mis niiskust ja CO_2 neelates muutub NaOH ja Na_2CO_3 -ks.

Karbiidide, hüdriidide ja leelismetallide hoidmisel tuleb vältida nende kokkupuudet õhuga. Tehnoloogilistes protsessides käideldakse neid inertgaasi keskkonnas.

Metallide sulfiidide märkimisväärne oksüdatsioon toimub õhu käes juba madalatel temperatuuridel, isekuumenemine võib lõppeda isesüttimisega. Oksüdeeruvad K_2S ja CaS ; BaS ja Na_2S tekib isesüttimine niiskes seisundis. Tahm on kõige isesüttimisvõimelisem vahetult peale tekkimist. Jahtunud tahm adsorbeerib õhu hapniku ning oksüdeerub, see omadus väheneb aja möödudes kuni lõpuks ei ole tahm enam isesüttimisvõimeline.

Kunagi antidetonaatoritena kasutusel olnud pentakarbonüüldraud $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ laguneb valguse käes CO eraldumisega ja kollaste Fe_2CO_3 tekkega. Viimased kuunevad õhu käes ja võivad põhjustada antidetonaatori süttimise.

Dietüüleestrist $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$ pikaajalisel õhuga kokkupuutel valguse käes moodustuvad hüdroperoksiidid ühendid.



Tärpentiin kuuneb samuti kui temaga on immutatud kiulised materjalid. Selle põhjuseks on suur oksüdeerumisevõime madalatel temperatuuridel.

Paberikottides olev sulfosüsi on ladustatult (kuhjas/virnas) süttimisohtlik. Praktikas on süttimine aset leidnud isegi 2-3 päeva jooksul peale virnastamist.

Õhu käes on süttimisvõimelised ka metallorgaanilised ühendid:

- ▶ dietüülsink $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$;
- ▶ trimetüülalumiinium $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$;
- ▶ diisobutüülalumiinium $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$;
- ▶ trietüülalumiinium $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$;
- ▶ diisobutüülalumiiniumkloriid $\text{C}_4\text{H}_9\text{AlCl}$ jt.

Kõik need ühendid on vedelikud. Nende isesüttimistemperatuur on alla $290 \text{ K}/17^\circ\text{C}$.

Naatrium hüposulfit oksüdeerub soojust eraldades väga intensiivselt niiskes õhus. Selle tulemusel süttib hüposulfiti lagunemisel tekkiv väävel.

Vee toimetel süttivad ained.

Siia rühma kuuluvad leelismetallid, kaltsium- ja leelismetallide karbiidid, leelis- ja leelismuldmetallide hübriidid, Na- ja K-fosfiidid (Na_3P , K_3P), silitsiidid, kustutamata lubi, naatriumhüposulfit jt.

Leelismetallide kokkupuutel veega tekib vesinik ning eraldub reaktsioonisoosus, mis võib põhjustada vesiniku, seejärel ka metalli süttimise.



Reaktsioonil kaaliumiga eraldub 393,9 kJ soojust. Tihti toimub reaktsioon plahvatuskiirusel paisates laiali leelismetalli tükke (uued süttimisallikad!). Kõige aktiivsemad on Rb ja Cs.

Hüdriidide ja vee koostoimetel moodustuvad vesinik ja metallihüdrosiid. Reaktsioonisoosusest võivad süttida tekkiv vesinik ja metalli hüdriid.



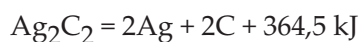
Karbiidide Na_2C_2 , K_2C_2 , CaC_2 , SiC_2 ja BaC_2 kokkupuutel veega tekib atsetüleen. Eriti tormiliselt reageerivad Na_2C_2 ja K_2C_2 (plahvatus!).

Reaktsioonil eralduva soojuse toimetel kuumenevad nii reaktsiooni saadused kui ka lahtekarbiid kuni isesüttimistemperatuurini.

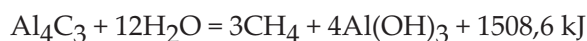


CaC_2 ja vee stöhhiomeetrilise vahekorra puhul tõuseb reaktsionisüsteemi temperatuur kuni 920 K/647°C-ni.

Vase ja hõbeda karbiidid plahvatavad löögist või kuumutamisel.

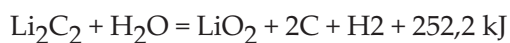


berüülium- ja alumiinium karbiidid (BeC_2 , Al_4C_3) moodustavad veega metaani:



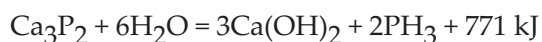
Reaktsioonisoosus tõstab eralduva metaani temperatuuri isesüttimistemperatuurini.

Liitiumkarbiid laguneb reaktsioonil veega vesinikku moodustades:



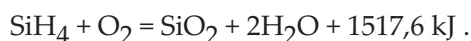
Mitmed metallorgaanilised ühendid annavad veega reageerides põlevgaasi.

Kaltsiumfosfiid (Ca_3P_2) annab veega reageerides fosfiini:



Fosfiin PH_3 on küll põlev gaas, kuid pole isesüttiv. Temaga samaaegselt eralduv teatud kogus vedelfaasis P_2H_4 , mis on isesüttiv ja võib olla seega fosfiini süttimise põhjustajaks. Kaltsiumfosfiid võib esineda liisandina CaC_2 -s ning olla kaudseks atsetüleeni süttimise põhjustajaks. Atsetüleeni süttimiseks on vajalik temas kuni 50% PH_3 või SiH_4 sisaldus.

Kaltsiumkarbiidist saadav atsetüleen puhastatakse alati PH_3 -st. Metallide silitsiidid (Mg_2Si , Fe_2Si jt) eraldavad vee toimetel silaani (SiH_4), mis on õhuga kokkupuutel isesüttiv.



Leelismetallide peroksiidide reaktsioonil veega ei teki põlevgaase.

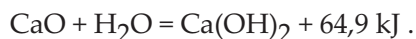


Kuid seejuures peroksiid (H_2O_2) laguneb veeks ja hapnikuks. Põlemine võib aset leida ainult siis kui põlevaine on nendega segatud või immutatud.

Paljud anorgaanilised ained (AlCl_3 , CaO jt.) kuumenevad tugevasti veega kokku puutudes.



Kui CaO puutub kokku isegi väikese veehulgaga, siis kuumeneb ta helenduseni ning võib süüdata temaga kokkupuutuvad põlevmaterjalid. Praktikas on juhtumeid, kus puitkuuris ladustatud CaO on selle süüdanud.



Üksteisega segatud ainete süttimine.

Siia rühma kuuluvad gaasilised, vedelad ja tahked oksüdeerijad: hapnik, kloor, broom, fluor, lämmastikhape, vesinikperoksiid, leelis-ja leelismuldmetallide peroksiidid, lämmastikhappe soolad (KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 jt.), kaaliumpermanganaat KMnO_4 , kroomanhüdriid, kloraadid, perkloraadid, kloorlubi jt. Nimetatud oksüdeerijad koos orgaaniliste ainetega kutsuvad esile nende isesüttimise. Teatud oksüdeerijate ja põlevainete segud võivad süttida üksnes väävel- või lämmastikhappe toimele või löögi ja nõrga kuumutamise toimele. Suruhapnik põhjustab selliste ainete isesüttimise (nt mineraalõli), mis süttivad ilma kuumutamata hapniku keskkonnas normaalarõhul.

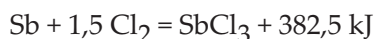
Halogeeneid on üliaktiivsed ained, mis ühinevad mitmete ainetega suuri soojushulki eraldades, mis võivad põhjustada ainete süttimise.

Atsetüleeni, vesiniku, metaani ja eteeni segu klooriga on süttiv päevavalguse või põleva magneesiumi valguse toimele. Kui nimetatud gaasid on kloori eraldumise juures, siis võib plahvatuslik reaktsioon toimuda ka pimedas.



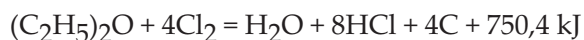
Orgaaniliste ühendite põlemine kloori atmosfääris tekitab vaba süsiniku tahma kujul.

Antimoni pulber (Sb) ja vaskfolga süttivad kloori atmosfääris tavatemperatuuril:



Halogeene ei tohi hoida koos kergeltsüttivate vedelikega.

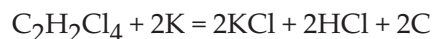
Näiteks on tärpentiin, immutatud poorsesse materjali, kloori atmosfääris isesüttiv. Kloori atmosfääris on süttiv ka dietüüleeter.



Punane fosfor, mille isesüttimistemperatuur on 513-533 K/ 240°C-260°C süttib kloori või broomiga kokkupuutel momentaalselt.

Aktiivsed pole mitte ainult halogeeneid, vaid ka nende ühendid (halogeenuhendid). Eriti energilised on reaktsioonid metallidega.

Kui $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ -ga täidetud katseklaasi visata tükike metallist kaaliumit – toimub plahvatus:



CCl_4 ja CBr_4 plahvatavad temperatuuril 338-342 K/ 65°C-70°C.

PCl_3 põhjustab tugeva kuumenemise kokkupuutel niiskete puidulaastudega etanooliga ja veega. Väga tugev oksüdeerija on lämmastikhape HNO_3 . Lagunedes eraldab ta hapnikku:



See omadus annab talle võime süüdata mitmeid aineid.

Taimsed saadused (põhk, lina, puuvill, puitlaastud jms.) süttivad kokkupuutel kontsentreeritud HNO_3 -ga. Vedelikest võivad selliselt süttida tärpentiin, etanool jt.

Väävelvesinik süttib kokkupuutel „suitseva“ lämmastikhappega:



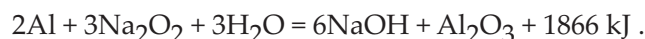
Reaktsioon toimub kerge plahvatusena.

65% H_2O_2 on võimeline süütama mitmeid põlevaineid: paberit, alkoholi, puidulaaste jt. Kontsentreeritud H_2O_2 võib plahvatada mehaanilisel vm toimel.

Leelis-ja leelismuldmetailide peroksiidid põhjustavad mitmete orgaaniliste ainete süttimist omavahelisel kokkupuutel.

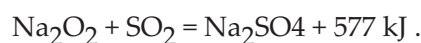
Paljud orgaanilised ained süttivad kokkupuutel peroksiididega vaid väikese koguse vee lisamisel.

Näiteks Na_2O_2 kokkupuutel võivad süttida järgmised põlevvedelikud: metanool, etanool, propanool, butanool, isoamüülalkohol, bensüülalkoholid, etüleenglükool, dietüüleeter, aniliin, happeline tärpentiin jt. Na_2O_2 põhjustab glütseriini niiske tärpentiini, hüdrokiinoni, Al, Zn jt. pulbrite jt. puidulaastude süttimise.



Vesi lagundab Na_2O_2 moodustades H_2O_2 , mis lagunedes eraldab atomaarse hapniku, mis tekkemomendil oksüdeerib aine ning põhjustab süttimise.

Vääveldioksiid reageerib ägedalt Na_2O_2 -ga (sädemed lendavad!):



Kuigi reaktsioonil leeki ei teki, võib tulikuum reaktsioonisegu süüdata lähedalolevaid põlevmaterjale.

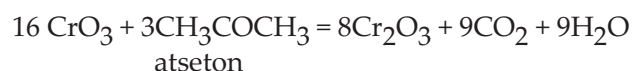
Tugev oksüdeerija on KMnO_4 . Tema põhjustab mitmealuseliste alkoholide süttimise, nt etüleenglükool, glütseriin jt.



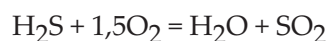
KMnO_4 ja NH_4NO_3 moodustavad väga löögi-ja temperatuuritundliku ühendi NH_4MnO_4 .

KMnO_4 segu selliste põlevainetega nagu atsetüültselluloos, orgaaniline klaas, polüetüleen, fenoolformaldehüüdvaigud jt. on süttimisohtlik H_2SO_4 lisamisel.

KMnO_4 segu mitmete põlevainetega (nt propanool, butanool jt.) on süttimisohtlikud üle 65% kontsentratsiooniga H_2SO_4 toimel. Tugev oksüdeerija on ka kroomoksiid (CrO_3), ta põhjustab mitmete vedelike süttimist: alkoholid (metanool, etanool jt.), aldehüüdid (atsetaldehüüd jt.), eetrid (dietüüleeter jt.), estrid (etüülatsetaat, amüülatsetaat jt.), karboksüülhapped (äädikhape jt.), ketoonid (atseton jt.).



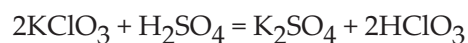
Seatinaoksiid võib süüdata väävelvesiniku.



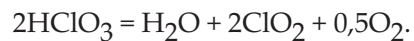
Alguses väävelvesiniku joas PbO_2 kuumeneb helendumiseni, seejärel süttib H_2S .

Sellised oksüdeerijad, nagu nitraadid (salpeetrid), kloraadid ja perkloraadid on ohtlikud, kui nad puutu-

vad kokku põlevainetega, nad võivad plahvatada löögist või kuumutamisel, samuti süttida H_2SO_4 ja HNO_3 toimetel. Isesüttimise põhjuseks on eralduv hapnik. H_2SO_4 ja Bertholet' soola vahel toimub järgmine reaktsioon:



Tekkiv kloorhape pole püsiv ja laguneb tekkemomendil:



Tugevad oksüdeerijad on ka orgaanilised peroksiidid, mida kasutatakse keemilises tehnoloogias polümerisatsiooni initsiaatoritena. Orgaaniliste peroksiidide lagunemisel tekivad gaasitaolised ühendid (CO_2 , O_2 , madalamolekulaarsed süsivesinikud jt.), mis võivad põhjustada plahvatusi.

4. PÕLEVAINETE SÜTTIMINE

4.1. Protsessi olemus. Süüteallikad.

Praktikast on teada, et põlevsegude süttimine võib toimuda kahel viisil. Esimesel viisil tõstetakse kogu põlevsegu mahu temperatuur isesüttimistemperatuurini, millest kõrgemal on põlevsegu isesüttimisvõimeline (ilma välise süüteallika mõjuta) kuni leegi hõõgumise tekkeni. Sellist süttimisviisi käsitletakse kui "temperatuurset isesüttimist", mis on eristatav "isekuumenemisest isesüttimiseni". Esimese viisi olemus seisneb selles, et kõrge temperatuuriga allikas kuumutab külma põlevsegu (põlevsüsteemi) ühes ruumi osas (täpsemalt: kuumutatakse ainult suhteliselt väikest põlevsegu osa, põhiosa jääb seejuures külmaks). Selle põlevaine kogu mahu süttimine, põlemistsooni laienemine (leegi levik) toimub iseeneslikult. Sellist põlevsegu süttimist on tavaks nimetada – "sundsüttimiseks" ehk lihtsalt "süttimiseks". Teisel viisil toimub süttimine siis, kui põlevsegu kogu maht saavutab isesüttimistemperatuuri. Seega sundsüttimine ei erine oluliselt isesüttimise protsessist. Sundsüttimise oksüdatsioonireaktsioonide kiirenemise tingimused formuleeritakse samal moel kui tavalisel isesüttimisprotsessil, erinevus on nende toime põlevsegu mahulises piirangus.

Kõrge temperatuuriga allikat, mis kutsub esile (initsieerib) põlevsegu põlemise sundsüttimisel, nimetatakse süüteallikaks.

Süüteallika ülesanne koondub ainult põlevsegu väikese mahu kuumutamisel veidi kõrgemale temperatuuritasandile kui on isesüttimistemperatuur, st sellise temperatuurini, kus isekiirenevate oksüdatsiooniprotsesside areng ja põlevsegu progresseeruv isekuumenemine viivad süttimiseni.

Süüteallikateks võivad olla kuumad kehad (sh elektriseadmete ja tehnoloogiliste seadmete kuumad osad, mehhaanilist laadi sädemed), lahtine leek, elektrilahendused (elektrilised sädemed) jt. (Lisa tabel L-14)

Vaatleme põlevsegude süttimist mõnede süüteallikate mõjul.

4.2 Gaasi- ja auru-õhu segu süttimine kuumast kehast

Süttimine kuumast kehast on üks piirikihi süttimise näide. Kuuma kehaga (seinaga) kokkupuutuvast põlevsegust võivad tekkida isekiirenevad oksüdatsioonireaktsioonid, millede tulemusena võib tekkida leek, juhul kui kuuma seina/pinna temperatuur ületab põlevaine isesüttimistemperatuuri või kui seina/pinna materjal katalüüsib eksotermiliste reaktsioonide arengut, mis kutsuvad esile kuuma seina/pinnaga kokkupuutuvate kihtide temperatuuri tõusu isesüttimistemperatuurini. Põlevsegu temperatuuri tõstmine ei põhjusta alati just oksüdatsioonireaktsioonide teket, võimalikud on ka teised eksotermilised reaktsioonid. Oksüdatsioonireaktsioonide kiirus võib kasvada kiirenevalt (hakkab kaduma lineaarne sõltuvus, reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist muutub eksponentsiaalseks).

4.3 Gaasi- ja auru-õhu segu süttimine sädemest

Põlevsegu süttimist võivad initsieerida sädemed, mis tekivad löökidest, hõõrdumisest või elektrilahendustest. Käsitleme kahte seisukohta põlevsegu süttimisel elektrisädemest.

Esimese seisukoha järgi segu süttimismehhanism on keeruline. Initsieerimisel on määrava tähtsusega aktiivsed osakesed (vabad radikaalid, aatomid, ioonid), mis moodustavad märkimisväärse koguses elektrilahendusel (sädemes). Aktiivsed osakesed difundeeruvad külma põlevsegu ja initsieerivad põlemisreaktsiooni, mis toimuvad hiljem iseseisvalt ja piiramatult laienedes põlevsegu mahus. Süttimise keemiline teooria seletas ainult osa sellest nähtusest, mida me katsetel näeme. Tuleb märkida, et ebavõrdsetes kontsentratsioonides tekkivate aktiivsete osakeste eluiga madalatel temperatuuridel on erakordselt lühike, mistõttu põlemisreaktsioonide areng on suhteliselt ebatõenäoline.

Teine põlevsegu sädemest süttimise mehhanismi seisukohalt tugineb selle soojuslikul toimel. Soojusteooria kohaselt peab süttimist põhjustav säde kuumutama põlevsegu teatud väikese mahulise osa temperatuurini, mis tekitab põlemiskolde reaktsioonitsooni laiuse leegirinde, mis on edaspidi võimeline iseseisvaks laienemiseks. Nende tingimuste täitmiseks segus peab sädemel olema minimaalne vajalik energia. Kui sädeme jahtumisel eralduv soojus on väiksem minimaalsest vajalikust, siis ei ole säde võimeline segu süütama.

Inertse keskkonna läbimisel sädeme soojus jaotub järk-järgult kogu keskkonna mahus ning aja jooksul segu kuumenenud mahuosa temperatuur langeb. Sädeme jahtumisel põlevsegule antud soojushulgale liitub keemilise reaktsiooni soojus. Kui sädeme jahtumine annab vähe soojust ja kuumutatava segu mahuosa temperatuur langeb nii kiiresti, et selle vältel ei suuda keemilised muundused eraldada süttimiseks vajalikku soojushulka, siis ka süttimist ei toimu. Põhjus võib olla selles, et kuigi keemiliste reaktsioonide kiirus on väga suur kõrgetel temperatuuridel ($T \gg T_{põl}$), siis kuumutatava segu mahuosa jahtumine kuni $T_{põl}$ -ni toimub palju kiiremini kui keemilised muundumised. Seetõttu on eralduva soojuse kogus mitteküllaldane põlemispea moodustumiseks, st süttimiseks. Sellisel juhul käitub põlevsegu kui inertne. Küllaldase võimsusega sädeme puhul kuumeneb tema vahetu ümbrus (põlevsegu mahuosa) kõrge temperatuurini. Selle kuuma mahuosa temperatuuri alanemine $T_{põl}$ -ni võtab rohkem aega, kui keemiliste reaktsioonide toimumine. Selle tulemusena tekib uus soojusallikas, mis kompenseerib soojuskaod põlevsegu kuumast mahuosast külma mahuosasse. Toimubki süttimine. Põlemine laieneb terves põlevsegu mahus.

Põlevsegu süttimise soojusteooria käsitleb sädet kui soojuslikku punktallikat.

Leegi laminaarse laienemise teooria järgi peab leek kuumutama teatud mahuosa põlevsegust temperatuurini $T_{põl}$. Sellel tingimusel ja kui kuumutatud segu mahuosa jahutamise aeg τ_{jah} temperatuurini $T_{põl} - \Theta$ (kus $\Theta = (RT_{põl}^2)/E$ on suurem või äärmisel juhul võrdne reaktsiooni ajaga τ_r , siis on laminaarse leegi (põlemise) tsoonis süttimine võimalik.

$$\tau_{jah} \geq \tau_r. \quad (4.1)$$

Kui arvestada leegi iseloomulikku laiust $\delta_l = \alpha/u_r$,

kus α – temperatuurijuhtivus, m^2/s

u_r – leegi normaalkiirus, m/s ,

siis saadakse (sellele eelnevad matemaatilised teisendused on välja jäetud, A.T.) süttimiseks vajalik tingimus

$$r_{ekv} \geq 3,7 \delta_l, \quad (4.2)$$

kus r_{ekv} – sfäärilise mahuga segu raadius.

See võrrand (4.1) näitab, et põlevsegu süttimine on võimalik juhul, kui sädeme energia on küllaldane segu sellise ekvivalentse raadiusega mahuosa kuumutamiseks, mis ületab mitmekordselt leegitsooni iseloomuliku laiuse. Sellise põlevsegu osamahu kuumutamine lubab eeldada, et lähedalseisvad segu kihid süttivad enne, kui sädeme poolt üleskuumutatud segu mahuosa jahtub temperatuurini Θ .

Tabelis 4.1 on toodud arvutustele saadud kriitilised raadiused mitmete stõhhiomeetrilistes vahekordades auru-õhu ja gaasi-õhu segudele.

Tabel 4.1 Arvutuslikud kriitilised raadiused aur-õhk ja gaas-õhk stõhhiomeetrilistele segudele.

| Aine | $r_{krit} \cdot 10^3, m$ | Aine | $r_{krit} \cdot 10^3, m$ |
|---------|--------------------------|------------|--------------------------|
| Metaan | 1,03 | Benseen | 0,85 |
| Etaan | 0,9 | Metanool | 0,76 |
| Propaan | 0,92 | Vesinik | 0,264 |
| Butaan | 0,95 | Atsetüleen | 0,28 |

Seega on põlevsegu süttimiseks vaja moodustada minimaalse kriitilise mõõtega süttimisallikas (l_{krit}) sellise suhtega S/V (S ja V – kuumutatava mahu välispindala ja kuumutatava mahu maht), mille puhul on võimalik tema areng ilma edasise energia juurdetulekuta süüteallikalt.

Süttimise minimaalne energia

Et luua minimaalsete kriitiliste mõõdetega tulepesa põlevsegus peab olema teatud hulk energiat, mis ületab minimaalse vajaliku. Ligilähedast minimaalse süttimisenergia hulka võib arvutada valemiga:

$$Q = [\lambda_{p0l}^3 T_0^2 (T_{p0l} - T_0)] / u_n^3 p_0^2 c_p^2, \quad (4.3)$$

kus λ_{p0l} – põlemissaaduste soojusjuhtivus põlemistemperatuuril, W/(m • K);

u_n – leegi levimise normaalkiirus, m/s;

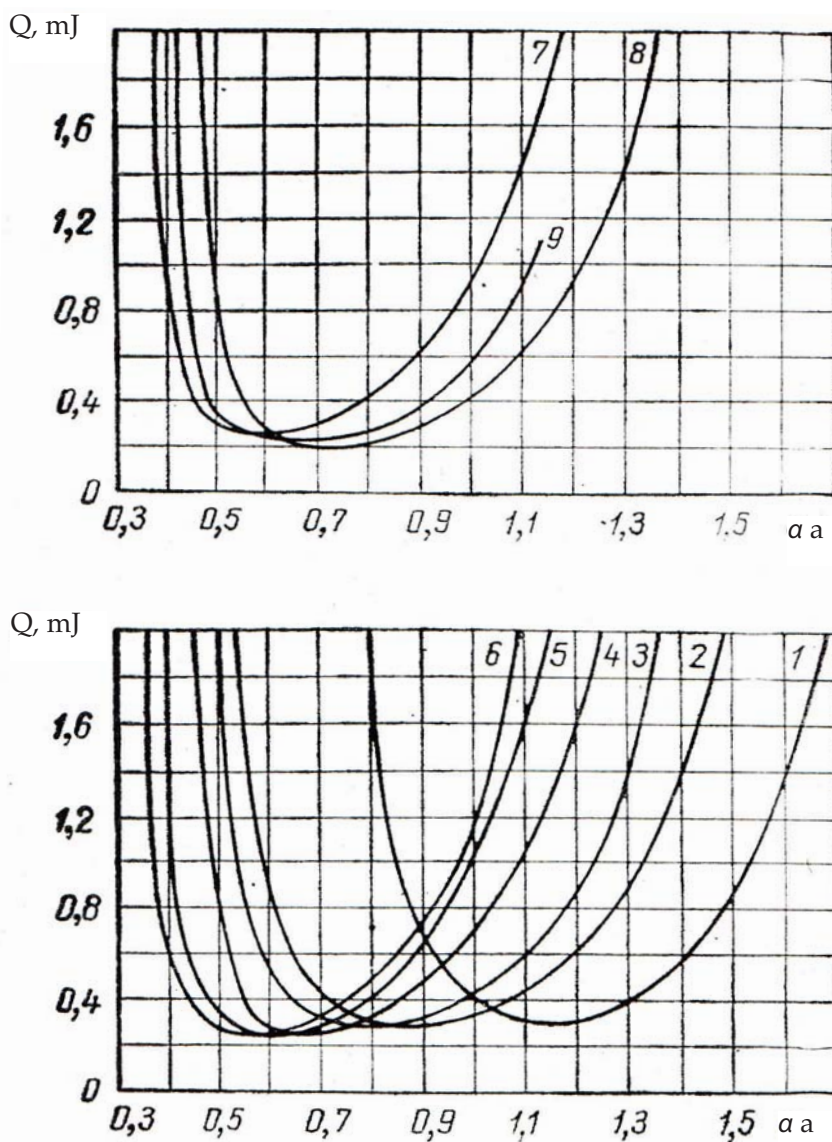
c_p – segu erisoojus, kJ/(kg • K);

p_0 – segu algrõhk, Pa;

T_0 – segu algtemperatuur, K.

Katseandmed näitavad, et minimaalne süttimisenergia oleneb segu koostisest ja põlevaine olekust, kuna nendest oleneb süttimistemperatuur, leegi levimise normaalkiirus ja põlemistemperatuur.

Joonisel 4.1 on näidatud süttimisenergia muutus olenevalt põlevaine olekust ja koostisest.



Joonis 4.1 Süttimisenergia olenevus põlevaine koostisest ja olekust rõhul

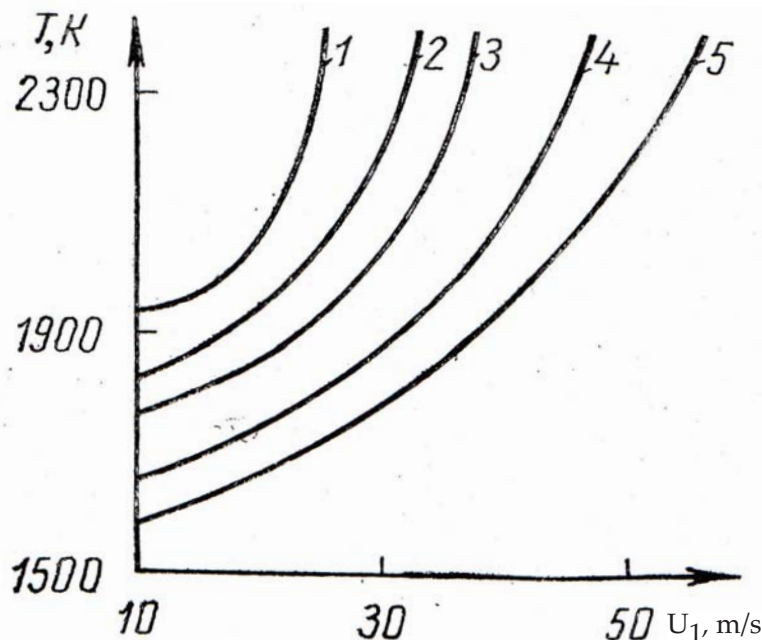
$p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa ja temperatuuril $T = 293\text{K}/20^\circ\text{C}$:

1-metaan; 2-etaan; 3-propaan; 4-butaan; 5-heksaan; 6-heptaan;

7-benseen; 8-tsüklopropaan; 9-dietüüleeter.

Laminaarsel joa liikumisel süütamiseks vajalik temperatuur veidike kasvab võrreldes joa liikumisega. Joa režiim turbulentseks muutudes tõuseb. Segu süütamiseks vajalik temperatuur muutub kiiremini võrreldes joa kiiruse suurenemisega, kuna turbulentsist tingitud segunemine suurendab soojuse äraannet, mis pidurdab süttimisprotsessi.

Joonisel 4.4 näidatakse süütava joa temperatuuri T_2 olenevust põlevsegu voo erinevatel turbulentsuse tasemel. Turbulentsi intensiivsust mõõdetakse voo ruutkeskmise kiiruse ja keskmise kiiruse suhtega.



Joonis 4.4 Bensiini-õhu segu süttimise olenevus segu voo liikumiskiirusest erinevatel turbulentsi intensiivsustel ε (%).

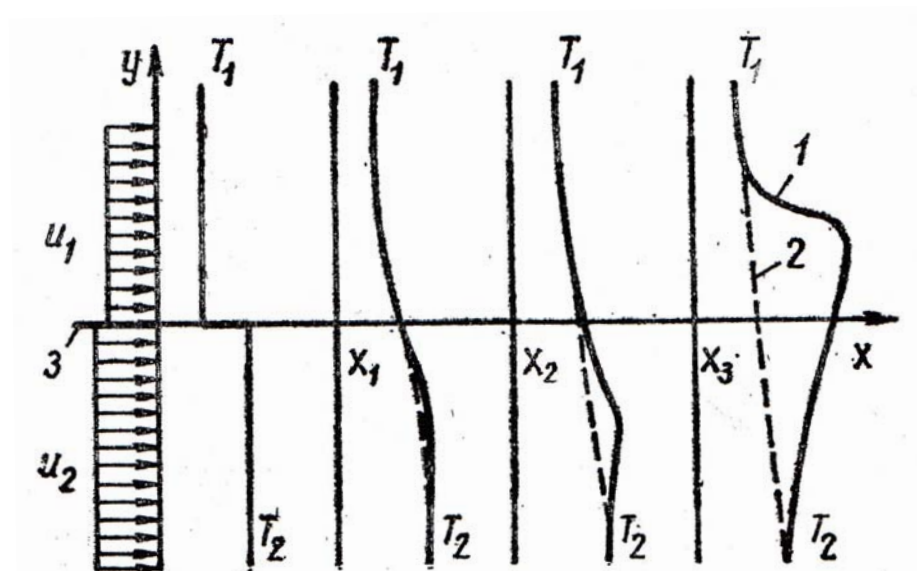
Süüteallikaks on metaan-õhu segu põleti ($d = 3,6 \cdot 10^{-3}$ m):

1 - $\varepsilon = 10,5$; 2 - $\varepsilon = 8,9$; 3 - $\varepsilon = 8,0$; 4 - $\varepsilon = 5,5$; 5 - $\varepsilon = 5,0$.

Mida intensiivsem on külma segu turbulents, seda kõrgem peab olema teda süütava joa temperatuur. Turbulentsi intensiivsus suurendab soojuse äraannet ning järelikult halvendades sellega süttimistingimusi.

Joonisel 4.5 on näidatud temperatuuri muutust kohe üksteisega kokkupuutuvate voogude piirikihis. Üks neist on põlevsegu külm voog; voo kiirus on u_1 ja temperatuur T_1 . Teine voog, mis koosneb põlemissaadustest liigub esimesega paralleelselt kiirusega u_2 ja temperatuuriga T_2 . Siinjuures

$T_1 < T_2 < T_{põl}$ on segu põlemistemperatuur.



Joonis 4.5 Temperatuuri muutused kahe laminaarse voo piirikihis.
1-reaktsiooni puhul; 2-reaktsiooni puudumisel; 3-ideaalne sein.

Laminaarsed vood liiguvad piki x -koordinaati. Kui vood on eemaldunud kauguseni $x < 0$, siis nad on eraldatud ideaalse kilega. $X = 0$ puhul segu voog seguneb põlemisgaaside vooga. Segamise algusest võivad vood eemalduda vahemaadeni x_1, x_2, x_3 seni kui algab süttimine.

$X > 0$ puhul moodustub voogude vahele piirikiht, kus toimub kiiruse temperatuuri ja kontsentratsiooni muutus väärtuselt u_1, q_1, T_1 kuni väärtusteni u_2, q_2, T_2 . Külma põlevsegu difundeerub põlemissaaduste voogu, viimaste soojus satub niiviisi segu külma voo sisse. Kui vood on teineteisest eraldunud kauguseni $x = x_1$, siis piirikihis toimuv reaktsioon avaldab vaid vähest mõju temperatuuri ja kontsentratsiooni jaotusele.

Teineteisest $x = x_2$ kaugusel asuvate voogude piirikihtide temperatuur mõnevõrra ületab põlemissaaduste temperatuuri T_2 .

See ületamine on põhjustatud keemilisel reaktsioonil eralduva soojuse tõttu.

Piirikihis tekkivat kohalikku temperatuurimaksimumi võib võtta kui süttimise alguse kriitilist momenti. Kui kihid eemalduvad kaugusele $x = x_3$, tekib leegi laminaarne rinne, mis laieneb värskesse põlevsegu voogu. Kuna keemilise reaktsiooni kiirus oleneb rohkem temperatuurist kui põlevsegu kontsentratsioonist, võib oletada, et reaktsiooni maksimaalset kiirust saab täheldada voo alumises pooles temperatuuril T_2 lähedasel temperatuuril ja u_2 lähedasel kiirusel.

Katseandmed näitavad seda, et segu süttimine toimub teatud kaugusel ($x = x_g$) voogude segunemise algusest. Suurust x_g saame määrata valemiga:

$$x_g = (u_2 E) / (K R T_2) [1 - T_1 / T_2] \exp [E / (R T_2)] - \quad (4.4)$$

Näiteks asometaani põlemisel on valemit (4.4) kasutades saadud:

$x_g = 7,8 \cdot 10^{-3}$ m. See suurus leiti tingimustel $T_1 = 300$ K; $T_1 = T_2 \cdot 0,286$; $E / (R T_2) = 23,96$; $K = 10^{14} \text{ s}^{-1}$; $u_1 = u_2 = 2$ m/s.

Viidi läbi ka kauguse x_{krit} määramise katseid, mille puhul ilmub esimene temperatuurimaksimum.

$T_2 / T_1 = 3,5$ jaoks oli suurus $x_{\text{krit}} = 0,71 \cdot 10^{-3}$ m. Süttiva voo temperatuuri langemisel muutub x_{krit} väärtus eksponentsiaalselt.

Näiteks, $T_2 / T_1 = 3$ $x_{\text{krit}} = 25 \cdot 10^{-3}$, aga $T_2 / T_1 = 2,5$ puhul süttimist praktiliselt ei toimu.

Katseandmetest järeldub, et inertjoaga kuumutatud segu süttimine ei toimu mitte silmapilkselt, vaid teatud aja möödudes segunemise algusest. See aeg on vajalik põlevsegu difusiooniks kuuma joasse ning põlevsegu kontsentratsiooni ja temperatuuri optimaalse koosseisu moodustumiseks.

Põlevsegu süttimisel kuumast joast on kaks kriitilist punkti. Kui ühes punktis soojusäraanne võrdsustub keemilisest reaktsioonist tuleva soojusega tingituna soojusjuhtivusest, siis teises punktis laminaarse leegirinde teke on reaktsiooni arvel.

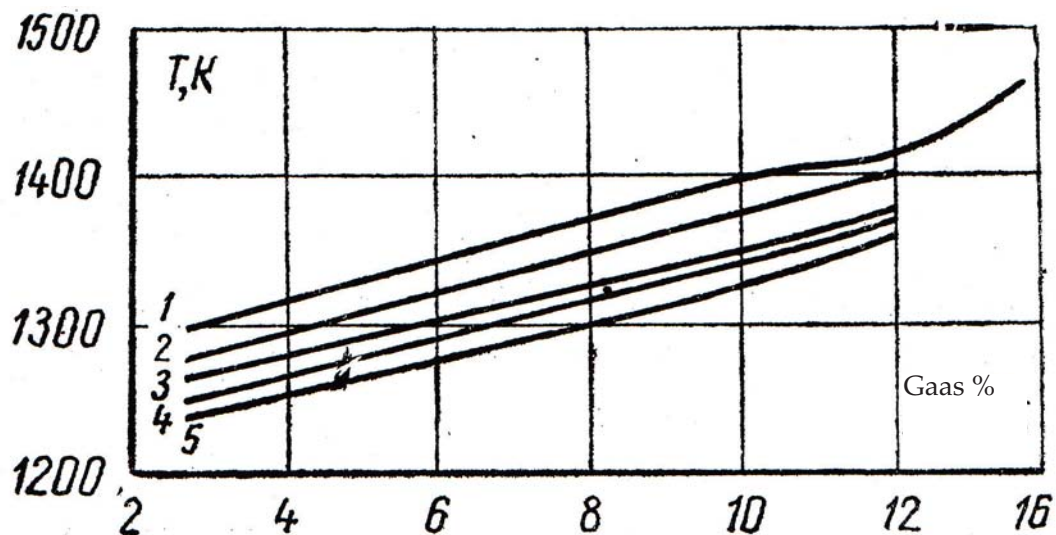
Kuuma joa palju kõrgemal temperatuuril toimub segu süttimine praktiliselt üheaegselt voogude segunemise algusega.

Kuuma joa madalamatel temperatuuridel segu süttimist ei toimu.

Seni tehtud katsete alusel pole olnud võimalik määrata kuumade jugade segude süütamisvõimelist temperatuuri.

4.5 Põlevsegu süttimistemperatuur (isesüttimistemperatuur) sundsüütamisel

Sundsüütamisel põlevsegu süttimistemperatuur oleneb kuuma keha mõõtmest ja temperatuurist (süüteallikast). Katseandmed näitavad, et mida suuremad on hõõgvele aetud keha mõõtmised, seda madalam on põlevaine isesüttimistemperatuur. Joonise 4.6 on toodud katseandmed erinevate mõõtmistega nikkelplaatidega teostatud looduliku gaasi ja õhu segu süütamine. Mida õhem plaat, seda kõrgem antud gaasi õhu segu isesüttimistemperatuur.

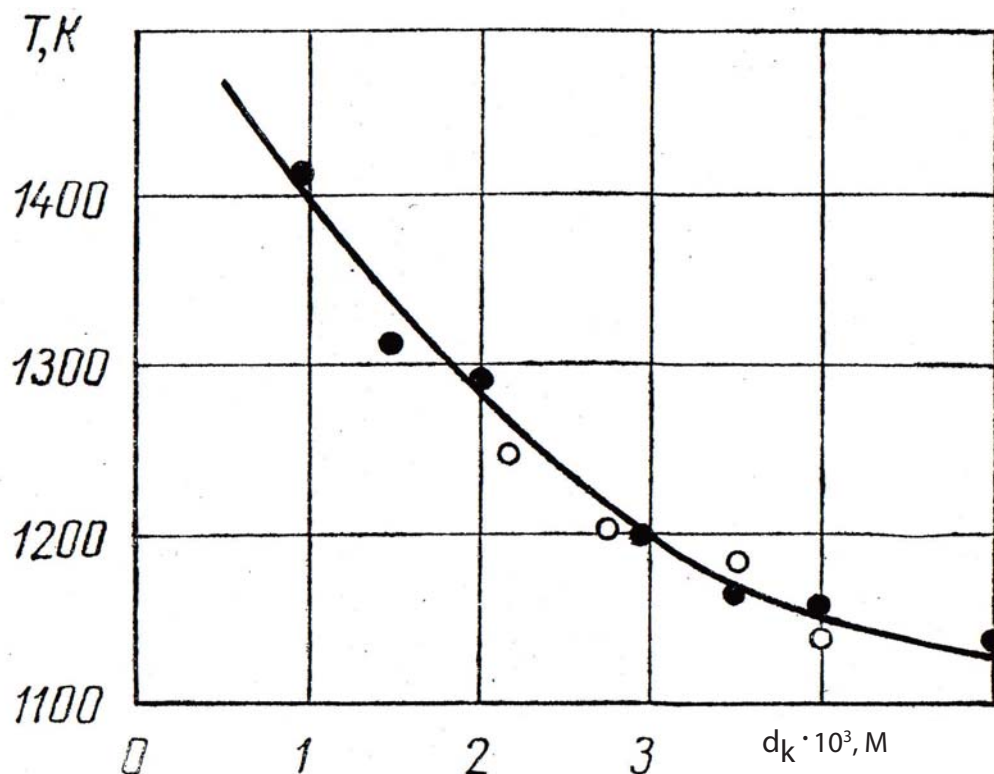


Joonis 4.6 Nikkelplaadi laiuse mõju looduliku gaasi ja õhu segu isesüttimisel plaadi paksuse $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ puhul (plaadi laius muutub)

1 – $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; 2 – $12,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; 3 – $19,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; 4 – $25,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$;
5 – $38,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Seda seaduspärasust kinnitavad katsed valgustusgaasi ja õhu segu süütamisel hõõgvele aetud plaatina ja kvartskuulikestega. Neid kuumutati elektriühjus ning paisati sealt õhuvooluga välja põlevseguga täidetud kambris. Kuulikeste mõõtmed olid $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, liikumiskiirus oli 4 m/s. Joonisel 4.7 on toodud katseandmed.

Isesüttimistemperatuur alanes kuulikeste diameetri suurenedes.



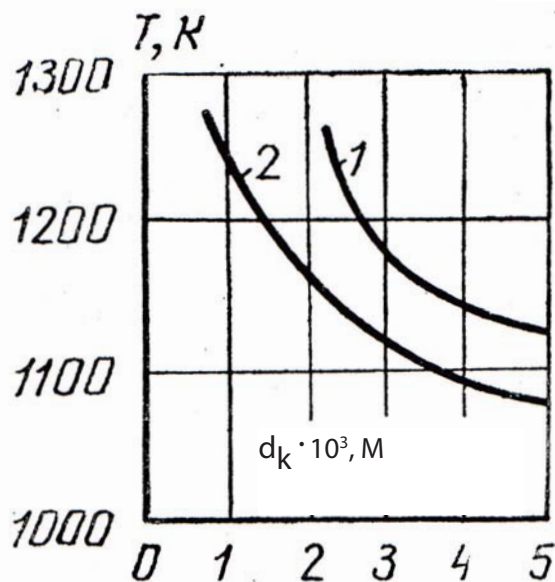
Joonis 4.7 Kuulike diameetri mõju valgustusgaasi isesüttimisele:

O – plaatina; O – kvarts.

Põlevsegude isesüttimistemperatuur oleneb hõõguvate kehade mõõtmetest. See seletub hõõguva kehaga kuumutatud segu esisoojusäraande muutusega. Süüteallika mõõtmete suurenemisel kuumutatakse suurem maht segust, mis toob endaga kaasa ka esisoojusäraande vähenemise, järelikult ka isesüttimistemperatuuri alanemise.

Sundsüütamisel on oluline osa ka hõõguva keha liikumiskiirusel.

Joonisel 4.8 on toodud katseandmed valgustusgaasi-õhu segu süütamisel erineva kiirusega segukambrisse antavate hõõguvate kvartskuulikestega. Need andmed näitavad, et hõõguvate kuulikeste liikumiskiiruse vähenemisel langeb ka segu isesüttimistemperatuur. Samasuguseid järeldusi saadi ka teiste põlevsegu koostiste puhul.



Joonis 4.8 Hõõguvate kvartskuulikeste liikumiskiiruse mõju 10% valgustusgaasi-õhu segu süttimisele: 1 – 4 m/s; 2 – 1,2 m/s.

Teistel katsetel uuriti süüteallika materjali mõju sundsüütamisel. Selles kasutati eelnevalt kuumutatud kuulikesi diameetriga $2 \cdot 10^{-3} m$, mida sisendati põlevseguisse kiirusega 1,2 m/s (tabel 4.2):

Tabel 4.2 Süüteallika materjali mõju süttimistemperatuurile.

| Kuulikesse materjal | Põlevsegu süttimistemperatuur, K/°C | |
|---------------------|-------------------------------------|------------------------|
| | 10% H ₂ -õhk | 10% valgustusgaasi-õhk |
| Nikkel | 1088 / 815 | 1173 / 900 |
| Kvarts | 1073 / 800 | 1153 / 880 |
| Portselan | 1083 / 810 | 1143 / 870 |
| Põlevkivi | 1098 / 825 | 1168 / 893 |

Tabelis toodud andmed näitavad, et kui süüteallika materjal ei ole katalüütiliste omadustega oksüdatsioonireaktsiooni suhtes, siis materjali mõju temperatuuril on väike. Temperatuur oleneb aga märkimisväärselt süüteallika kontaktajast põlevsegu (tabel 4.3).

Tabel 4.3 Süüteallika ja põlevsegu kontaktaja mõju süttimistemperatuurile.

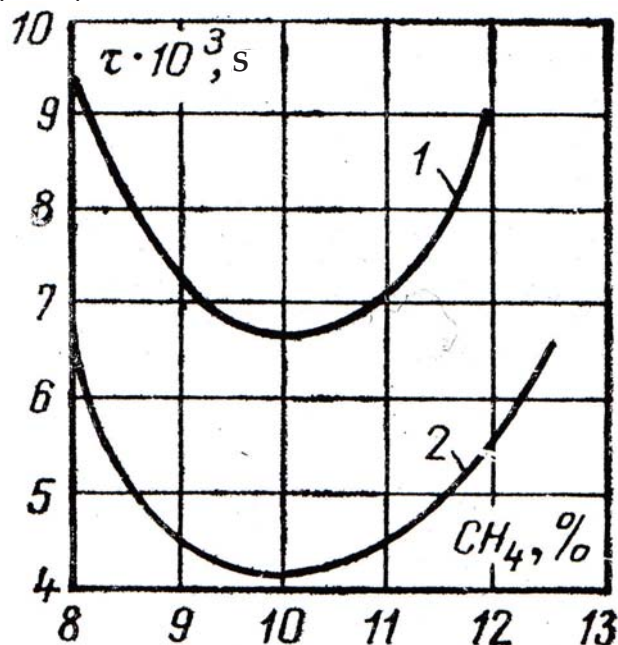
| Gaasi-õhu segu normaalrõhul | Kontakti aeg, s | Süttimistemperatuur, K/°C |
|-----------------------------|-----------------|---------------------------|
| H ₂ -õhk | 0,5 | 903 / 630 |
| | 1,0 | 892 / 619 |
| | 2,0 | 878 / 605 |
| | 5,0 | 861 / 588 |
| CH ₄ -õhk | 0,6 | 1019 / 746 |
| | 1,0 | 1001 / 728 |
| | 2,0 | 983 / 710 |
| | 3,0 | 967 / 694 |
| | 10,0 | 930 / 657 |

Seega süüteallika kontaktaja pikenedamine alandab põlevsegu süttimistemperatuuri.

Järelikult, mida pikem on kontaktaeg, seda madalamal temperatuuril võib põlevsegu saada süttimiseks vajaliku soojuse hulga, mis tekitab termopesa/süttimisepesa antud soojusvahetuse tingimustes.

Leek on võimas soojusallikas, mis sobib mitte ainult gaasiliste segude süütamiseks, vaid ka tahkete ainete süütamiseks.

Süttimine oleneb leegi kõrgusest. Joonisel 4.9 on toodud kontaktaja ja leegi kõrguse mõju CH_4 -õhu segu



Joonis 4.9 Kontaktaja ja leegi kõrguse CH_4 -õhk segu süttimisele: 1 – leegi kõrgus $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; 2 – leegi kõrgus $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Leegi püsiva temperatuuri juures on kõige lühema kontaktajaga stöhhiomeetrilisele segu koostisele lähedane põlevsegu. Leegi kõrguse suurenedes süttimiseks kuluv aeg pikeneb.

Eeltoodust järeldub, et põlevsegude isesüttimine (süttimine) oleneb süüteallika mõõtemetast ja temperatuurist, süüteallika liikumiskiirusest ja kontaktajast põlevseguga. Seda on vaja arvestada ennetus abinõude väljatöötamisel ettevõtete (objektide) tuleohutuse tagamisel.

5. LEEGI LEVIK GAASI-ÕHU JA AURU-ÕHU SEGUS

5.1. Põlemise normaalkiirus

Leek levib põlevsegu leegi rindega vahetult kokkupuutuva värske segu suunas. Leegirinde leviku kiirust (põlemata gaasikihi suhtes) leegirinde pinna normaali suunas nimetatakse leegi leviku normaalkiiruseks (põlemise normaalkiirus).

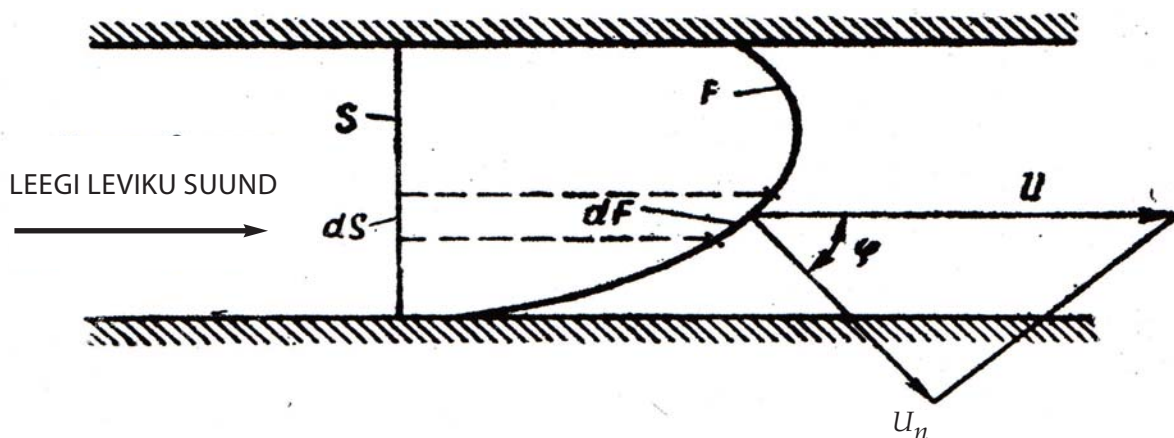
Kui tähistada vahemaad normaalil tähega n ja aega – τ -ga, siis leegi leviku normaalkiiruseks u_n on valemi järgi:

$$u_n = dn / d\tau \quad (5.1)$$

Leegi u_n oleneb segu omadustest. Normaalkiiruse mõõtmismeetodeid on mitmeid.

Põlevsegu leegi levimist on mugav vaadelda klaastorus. Kui vastava läbimõõduga klaastoru täita põlevseguga ja läita see ühest toru otsast, siis näeme, kuidas õhuke laminaarse leegi rinne liigub liikumatus gaasis, eraldades põlenud gaasi (leegirinde taga) põlevast segust. Torus võime saada ka mitteliikuva leegi. Selleks on vajalik leegi rindele juurde viia põlevsegu sama kiirusega kui on leegi levikul.

Leegirindel on eri vormid, kõige sagedamini on tal koonuse kuju (joonis 5.1).



Joonis 5.1 Leegi leviku skeem gaasisegus.

Leegirinne kujutab endast õhukest helenduvat kihti paksusega $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-6}$ m. Selles kihis toimuvad põlemisreaktsioonid, mistõttu nimetatakse seda ka reaktsioonitsooniks (alaks). Vaatamata tühisele paksumõõtele leegis, suudavad reaktsioonid seal toimuda tänu kõrgele temperatuurile, mis võib olla olenevalt põlevsegu koostisest 1300 K – 3000 K (1027°C – 2727°C).

Segu põlemiskiirust iseloomustatakse reageerinud ainekogusega ajaühikus leegirinde pindalaühiku kohta ($u_n = \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$), seda nimetatakse põlemise massikiiruseks.

Põlemise massikiirus ja normaalkiirus on omavahelises seoses:

$$U_n = P_0 \cdot u_n,$$

kus P_0 - segu tihedus algolekus , kg/m^3 .

Vaatleme segu leegi levikut torus läbilõikega S (joonis 5.2). Põlemissaaduste paisumisel ja konvektiivsete voolude tulemusena leegirinne kõverdub ning tema pind F suureneb. Normaalkiiruse kõrval , mis jääb antud segu puhul jäävaks, tuleb eristada vaadeldavat kiirust u või leegi ümberpaiknemiskiirust toru või anuma seinte suhtes. Vaadeldav kiirus on võrdne gaasi voolu kiirusega kujunenud režiimis (kui leegirinne on liikumatu toru seinte suhtes).

Korrutis $u_n \cdot F$ on segu maht V , mis põleb ajaühikus. Selle suuruse saame võrdsustada korrutisega $u \cdot S$, kus S – on toru läbilõike pindala.

$$V = u_n \cdot F = u \cdot S \quad (5.2)$$

Sellest võrrandist järgneb, et $u = u_n \cdot F/S$, st leegirinde vaadeldav kiirus on leegi normaalkiirusest nii mitu korda suurem kui palju kordi on suurem leegirinde pindala toru läbilõike pindalast. Mitmete matemaatiliste teisenduste lõpuks on saadud seos:

$$u = u_n / \cos \phi ,$$

kus ϕ on nurk u_n normaali ja vaadeldava kiirusvektori vahel.

Seega teades gaasi kulu kiirust ja mõõtes nurga ϕ koosinuse, saame arvutada leegi leviku normaalkiiruse. Seda seost vene teadlased nimetavad Michelsoni koosinuseaduseks.

5.2 Leegi levikuteooria

Vältimaks leegi leviku võimalusi tootmiskommunikatsioonides (torud, rekuperaatorid, ventilatsioonisüsteemid jms.), kus transporditakse vedelikke või gaase, kasutatakse tuletõkesteid. Nende toime tugineb sellel, et leek, mis jõuab tuletõkestini jaotub teineteisest eraldatud väikesteks mahtudeks, kus põlemine katkeb väga suure, domineeriva soojusäraande tõttu.

Sellise efekti saavutamiseks peab tuletõkestis saavutama sellise diameetri (mis tagab väikese mahu), mis on väiksem nn kriitilisest diameetrist, mida nimetatakse ka kustutavaks diameetriks. Sellist mõõdet on võimalik leida katselisel teel kui ka analüütilisel arvutusel. Analüütilisel arvutusel on vaja teada leegi normaallevikukiirust.

Soojusteooria kirjeldab nähtusi, mis leiavad aset ning soodustavad leegi levikut gaasisegus.

B.Lewis ja G.Elbe esitasid oma teooria, kus leegi levikul üheaegselt vaadeldi leegi soojusjuhtivusprotsesse ning difusiooni. Seda arendasid edasi J.Zeldovic, D.Frank-Kamenetskij koos akadeemik N.Semjonoviga. Nemad näitasid, et soojusjuhtivuse ja difusiooni võrrandid muutuvad identseteks tingimustel, kus kehtib temperatuuride ja kontsentratsioonide jaotuse sarnasuses. Sellisel juhul võib piirduda üksnes soojusjuhtivuse või temaga identse difusioonivõrrandi võrrandi lahendamisega.

Kasutame järgnevalt selliseid tähistusi:

C – põlevsegu ühe komponendi suhteline kontsentratsioon;

C_0 – antud komponendi suhteline algkontsentratsioon;

Q – eralduv soojushulk, kJ;

T_0 – segu algtemperatuur, K;

T – segu lõpptemperatuur, K;

$T_{põl}$ – segu põlemistemperatuur, K.

Teatud põlevsegu põlemisel muutub kontsentratsioon C_0 kuni C -ni. Seejuures eraldub soojust

$Q (C_0 - C)$. Segu temperatuur tõuseb T_0 -st kuni T -ni.

Oletades, et c_p ei olene temperatuurist, võime kirjutada:

$$Q (C_0 - C) = (T - T_0) c_p , \quad (5.4)$$

Kui $T = T_{põl}$ on $C = 0$

$$Q \cdot C_0 = (T_{põl} - T_0) \cdot c_p , \quad (5.5)$$

Võrranditest (5.4) ja (5.5) saame:

$$(C_0 - C) / C_0 = (T - T_0) / (T_{põl} - T_0) ,$$

või

$$C_0 / C = (T_{põl} - T_0) / (T_{põl} - T) . \quad (5.6)$$

Saadud suhe näitab temperatuuride ja kontsentratsioonide jaotuse sarnasust tingimustel, kus gaasi algtemperatuur on igal pool ühesugune. Gaas ei segune, kontsentratsiooni ja temperatuuri muutused toi-

musid hetkeliselt. Reaalses olukorras isegi segunemise puudumisel toimub temperatuuride võrdsustumine temperatuurijuhtivuse arvel, kontsentratsioonide võrdsustumine – difusiooni arvel.

Temperatuuride ja kontsentratsioonide võrdsustumisprotsesse kirjeldavad seadused on täielikult analoogilised. Ideaalgaaside puhul on temperatuurijuhtivustegur võrdne difusiooni teguriga.

Sellise sarnasuse tulemusena on ka difusiooni ja soojusjuhtivusvõrrandid identsed.

Soojusteooria jaotuse sarnasuse kohaselt leegi levik tugineb ettekujutusel, et aurugaasi segu põlemisreaktsioon toimub ainult maksimaalse põlemistemperatuuri lähedastel temperatuuridel. See on õigustatud, sest paljudel põlemisreaktsioonidel on suur kiiruse temperatuuritegur. Paljude orgaaniliste ainete põlemisreaktsioonide aktivatsioonenergia on keskmiselt 209 kJ/mol.

Kasutades reaktsiooni kiiruse temperatuuriolenevust (Arrheniuse seaduse järgi) võime leida, et temperatuuri alanedes 2000 K kuni 1500 K (1727°C – 1227°C) põhjustab reaktsioonikiiruse 60-kordse vähenemise; temperatuuri alanemisel 1500 K kuni 1000 K (1227°C – 727°C) väheneb reaktsioonikiirus 5000 korda ja temperatuuri alanemisel 1000 K kuni 500 K-ni (727°C – 227°C) väheneb reaktsioonikiirus 10^{11} korda.

Kui on teada δ_e – soojusliku ettevalmistuse tsooni paksus ja δ_r – keemilise reaktsiooni (põlemise) kihi paksus, siis võib arvutada osakeste viibimise aegu tsoonides, vastavalt τ_e ja τ_r .

$$\delta_e = (D_0 / u_n) \sqrt{(T_e - T_0)},$$

T_e – soojusliku ettevalmistuse tsooni keskmine temperatuur, K ;

T_0 – gaasisegu algtemperatuur, K ;

D_0 – gaasisegu difusioonitegur temperatuuril T_0 , m^2/s ;

u_n – leegi leviku (põlemise) normaalkiirus, m/s .

Keemilise reaktsiooni tsooni paksust δ_r saame leida võrrandist $\delta_r = 0,1\delta_e$.

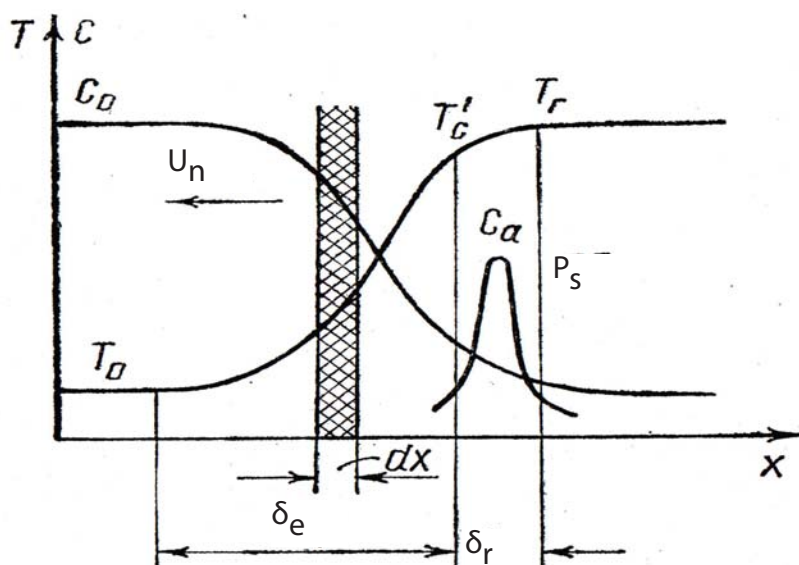
Osakeste viibimise aeg soojusliku ettevalmistuse tsoonis on:

$$\tau_e = (D_0 / u_n^2) \sqrt{(T_0 / T_e)},$$

ja viibimise aeg põlemistsoonis $\tau_r = 0,1\tau_e$.

Arvutused näitavad, et põlemine toimub maksimaalse põlemistemperatuuri lähedastel temperatuuridel. Seda kinnitavad katsete tulemused. Näiteks segu $CH_4 + 2O_2 + 8N_2$ puhul on leitud, et põlemine toimub temperatuurist 2100 K (1827°C) kõrgemal temperatuuril.

Liikumatu põlevsegu põlemisel torus on temperatuuri ja kontsentratsiooni muutumise iseloom kirjeldatud joonisel 5.2 kujutatud kõveraga.



Joonis 5.2 Temperatuuri, lähteainete kontsentratsiooni ja aktiivsete tsentrite kontsentratsiooni muutus leegis:

u_n – leegi leviku normaalkiirus; δ_e – soojusliku ettevalmistustsooni paksus; δ_r – leegirinne (keemilise reaktsiooni kihi paksus); T_0 – segu põlemistemperatuur; T_{is} – leegi ilmumise temperatuur; C_0 – segu kontsentratsioon; C_a – aktiivsete osakeste kontsentratsioon; P_S – põlemis- saadused.

Abstsisteljele on kantud leegilevikusuunalised vahemaad, ordinaatteljele – temperatuur. Põlevsegu temperatuur on T_0 . Soojuse ülekandumise tulemusena leegirindest toimub segu kuumenemine T_0 -st kuni T_{is} -ni. Sellel temperatuuril ilmub leek. Tekkiv põlemine tekib leegirinde kitsal ribal δ_r temperatuuridel $T_{põl}$ – st kuni T_{is} . Soojusliku ettevalmistuse tsooni δ_e temperatuurid piirduvad T_0 ja T_{is} . Suurte kontsentratsioonigradientide tõttu toimub põlevsegu difusioon leegirindesse ja põlemissaaduste difusioon põlevsegusse. Selle tulemusena segu mitte üksnes ei kuumene vaid ka lahjendub tugevasti põlemissaadustega, pärast mida siseneb ta leegirindesse.

Temperatuuri jaotust leegi eelkuumutamise tsoonis kirjeldab V.Michelsoni võrrand:

$$T = T_0 + (T_{is}' - T_0) e^{-(u_r x)/\alpha},$$

α on temperatuurijuhtivus.

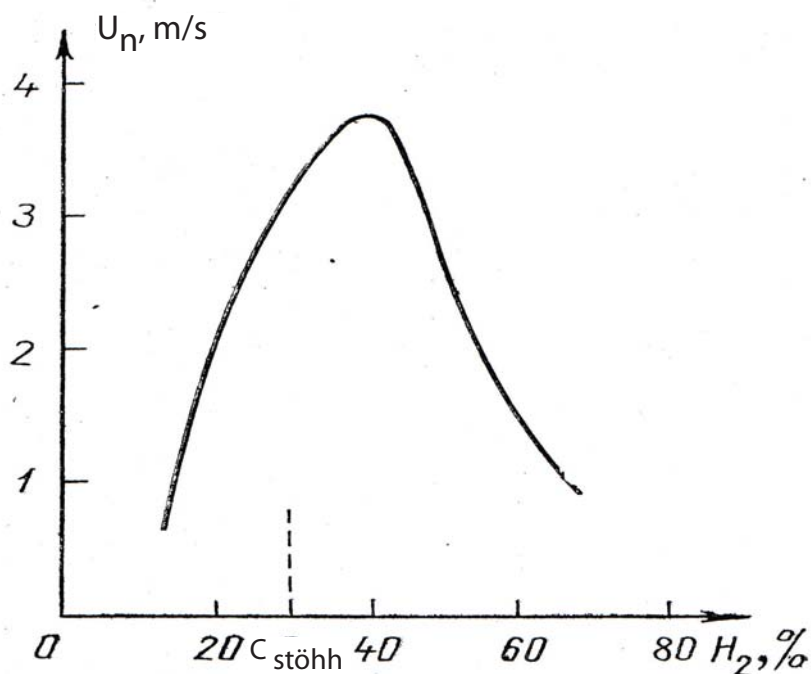
Nagu joon iselt nähtub, toimub põlemistsoonis intensiivne keemiline reaktsioon kitsas piiritletud temperatuurivahemikus: $T_{põl} - T_{is}$. Selles tsoonis eralduv soojus kulub reageeriva segu temperatuuri tõstmiseks T_{is}' -lt kuni $T_{põl}$ -ni ja värske segu temperatuuri tõstmiseks T_0 -st kuni T_{is} -ni. Reageeriva segu kuumutamisele kulutatakse vähe soojust võrreldes põlemistsoonis eralduva soojushulgaga. Leegi leviku normaalkiirus oleneb reaktsiooni kiirusest.

5.3 Põlevsegu leegi leviku normaalkiiruse olenevustegurid

Uurimused on näidanud, et leegi leviku normaalkiirus oleneb segu koostisest, mittepõlevate gaaside lisanditest, segu algtemperatuurist ja muudest teguritest.

Segu koostis

Selle muutudes muutub ka leegi levimise normaalkiirus. Teoreetiliselt maksimaalne kiirus peab olema segu stöhhiomeetrilise vahekorra puhul. Praktiliselt on aga maksimaalne kiirus juhul kui põlevaine kontsentratsioon on suurem stöhhiomeetrilisest vahekorrast. See kiirus väheneb nii rikka kui ka vaese segu suunas. Joonisel 5.3 on näidatud leegi levikukiiruse sõltuvus vesinik-õhu segus.



Joonis 5.3 Vesinik-õhu segu leegi levimise normaalkiiruse sõltuvus segu koostisest ($C_{stöhh}$ – stöhhiomeetriline kontsentratsioon).

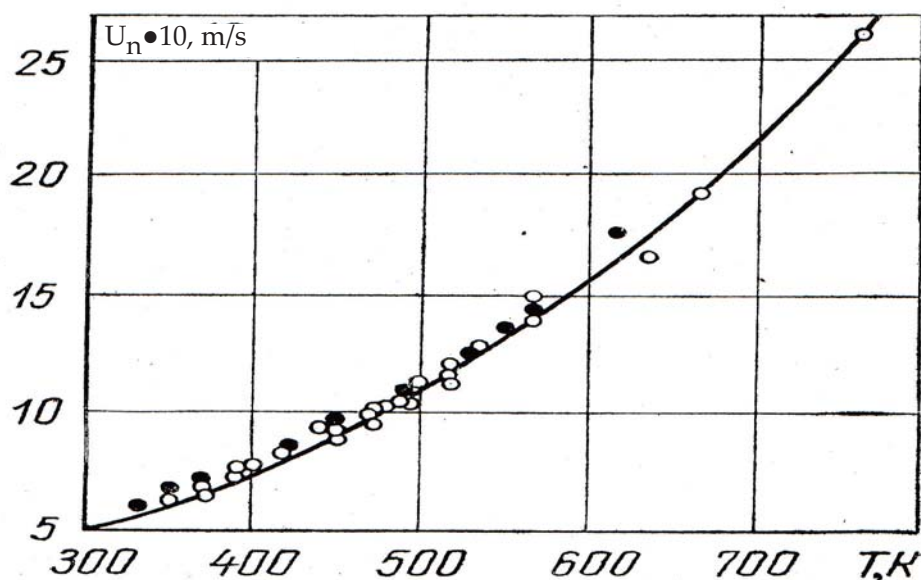
Tabelis 5.1 on toodud leegi levimiskiirused segudes, kus põlevaine on liias.

Tabel 5.1 Leegi levimise normaalkiirus 293 K/(200C) ja 101325 Pa juures (standardtingimustel).

| Põlevgaas | Gaasi sisaldus stõhhiomeetrilises segus, % | u_n , m/s | Gaasi sisaldus segus põlemise maksimaalkiirusel, m | u_n , m/s |
|--|--|-------------|--|-------------|
| H ₂ vesinik | 29,5 | 1,60 | 42,0 | 2,67 |
| CO süsinikmonooksiid | 29,5 | 0,30 | 43,0 | 0,41 |
| CH ₄ metaan | 9,5 | 0,34 | 10,5 | 0,37 |
| C ₂ H ₂ atsetüleen | 7,7 | 1,00 | 10,0 | 1,35 |
| C ₂ H ₄ eteen | 6,5 | 0,60 | 7,0 | 0,63 |

Segu algtemperatuur

Leegi levimise normaalkiirus suureneb segu algtemperatuuri tõstmisel. Joonis 5.4 näitab leegi leviku normaalkiirusi segude bensiiniaur-õhk ja petrooleumiaur-õhk puhul mitmesugustel temperatuuridel.



Joonis 5.4 Leegi levimise normaalkiiruse muutused segudes bensiiniaur-õhk ja petrooleumiaur-õhk puhul olenevalt segu algtemperatuurist ($\alpha_0 = 0,95$); • - bensiin, ° - petrooleum.

Normaalkiirus on esimeses lähenduses seotud segu algtemperatuuriga tema põlemistemperatuuri kaudu:

$$u_n \approx E \cdot (E / (2RT_{põl})) , \quad (5.7)$$

kus $T_{põl}$ – põlemistemperatuur, K;
 E – aktivatsioonienergia, kJ/mol.

Segu algtemperatuuri tõusuga tõuseb ka reaktsioonitsooni temperatuur ning järelkult kasvab ka leegi levimise normaalkiirus. Tabel 5.2 illustreerib normaalkiiruse olenevust põlemistemperatuurist.

Tabel 5.2 Leegi levimise normaalkiiruse olenevus põlemistemperatuurist.

| Leegi temperatuur , K / °C | Segu koostis | Leegi levimise normaalkiirus m/s |
|----------------------------|--|-------------------------------------|
| 2000 / 1727 | CH ₄ + 2O ₂ + 4,8 N ₂ | 0,20 |
| 2500 / 2227 | CH ₄ + 2O ₂ + 4,9 N ₂ | 0,76 |

Lisandid

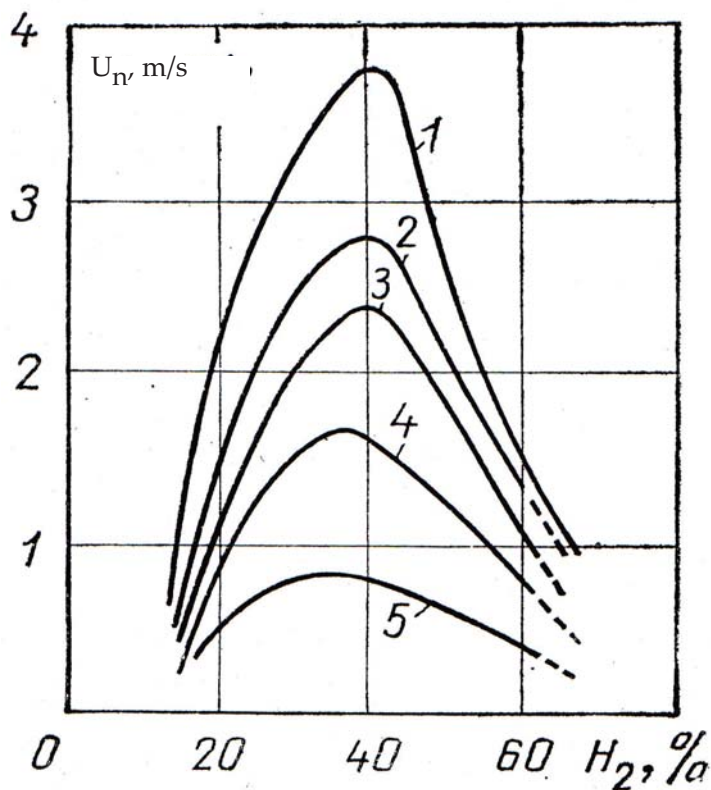
Inertsed lisandid (nt Ar, N₂, CO₂) põlevaine ja õhu segus vähendavad leegi levimise normaalkiirust, mis põhjustab süttimispiirkonna kitsenemist. Aktiivsed lisandid, mis mõjutavad tugevasti keemilise reaktsiooni käiku võivad tunduvalt vähendada ka leegi levimise normaalkiirust.

Näiteks hoolikalt kuivatatud süsinikmonooksiidi ja hapniku segu ei sütti. Vähesese veeauru koguse lisamine annab segule temas leegi levimise võime. Veeauru sisalduse tõstmine 9 % - ni (normaalrõhul) suurendab leegi levimise normaalkiirust, aga üle 9% puhul – normaalkiirus väheneb.

Veeauru kontsentratsioonil alla 9% ilmneb tema initsieeriv toime, toimides katalüsaatorina süsinikmonooksiidi põlemisel. Üle 9%-lise sisalduse korral muutub veeauru lahjendav toime domineerivaks.

Halogeenühendite lisamine segule võib vähendada leegi levimise normaalkiirust.

Graafikul (joonis 5.5) on toodud põletimeetodil saadud normaalkiiruse olenevus sega vesinik-õhk koostisest ja väikestest dibromotetrafluoroetaani lisanditest. Need andmed näitavad, et halogeensüivesiniku sisalduse suurenemisel segus vesinik-õhk leegi levimise normaalkiirus väheneb. Normaalkiiruse u_n maksimum nihkub lahjemate segude poole. See seletub ilmselt lisandi suurema inhibeeriva efektiivsusega rikkastel segudel.



Joonis 5.5 Inhibiitori (INH - 2 dibromotetrafluoroetaani) mõju leegi levimise normaalkiirusele segus H_2 -õhk: 1 - H_2 + õhk; 2 - H_2 + õhk + 0,3% INH; 3 - H_2 + õhk + 0,5% INH; 4 - H_2 + õhk + 1% INH; 5 - H_2 + õhk + 2% INH.

5.4 Leegi leviku piirid

Nagu eelpool mainitud, muudab põlevsegu koostis ka leegi leviku kiirust. Põlevsegu teatud optimaalse koostise puhul on leegi leviku normaalkiirus maksimaalne. Sellest optimaalsest koostisest kõrvalekaldu mine nii "lahjema" kui ka "rikkama" segu poole vähendab leegi leviku normaalkiirust.

On olemas põlevsegu koostise piirid, nii "lahjema" segu kui ka "rikkama" segu poole, milles leek vabalt ei levi. Neid koostisi nimetatakse leegi leviku kontsentratsiooni piirideks. Neid samastatakse süttimise kontsentratsioonipiiridega.

Eristatakse alumist ja ülemist kontsentratsioonipiiri.

Alumine süttimise kontsentratsioonipiir on minimaalne gaasi või auru kontsentratsioon õhus, mis on võimaline süttima kõrge temperatuuriga süüteallikast (ASK).

Ülemine süttimise kontsentratsiooni (ÜSK) piir on maksimaalne gaasi või auru kontsentratsioon õhus, mis on võimaline süttima kõrge temperatuuriga süüteallikast.

Segud nendest kontsentratsioonipiiridest väljaspool ei sütti.

Süttimisel ning leegi levimisel põhinevad ka soojuse äraande protsessid ja keemilistes reaktsioonides tekkinud aktiivsete osakeste difusiooniprotsessid. Nende osatähtsus leegi tekkeprotsessis ja leegi levikuprotsessis on erinev.

Põlevaine ja õhu segu süttimisel süüteallika lähedal moodustub reaktsiooni kolle, mis levib spontaanselt, st tekitades leegirinde. Soojusliku isesüttimisvõimaluse määrab soojuse tekke ja äraande suhe. Soojuse äraanne, samuti aktiivsete osakeste kontsentratsiooni vähenemine nende difusiooni tõttu reaktsioonitsooni pidurdab süttimisprotsessi ning võib osutada leegi tekke takistuseks. Leegirinde laienemisel on soojuse ja aktiivsete osakeste ülekande värskesse segusse vajalikuks tingimuseks leegi levikule.

Soojuse äraandel põlemistsoonist (leegist) on määrav tähtsus leegi leviku piiride määramisel. Tõestuseks on katsetel jälgitud leegi leviku kiiruse olenevus torude läbimõõdust ja kriitilise diameetri eksisteerimine. Leegi levik alla kriitilise diameetriga torudes pole võimalik. Soojuse kadu leegi levikul ei pea olema ainult seotud soojuse äraandega seintele. Esineda võivad ka teised soojuse äraande viisid, näiteks kuum gaasi kiirgus.

Seega on leegi leviku kontsentratsioonipiirid seotud soojuskadudega põlemistsoonist. Leegirinde leviku kindlustamiseks antud soojuskadude tingimustes on vajalik keemilise reaktsiooni kiiruse hoidmine üle minimaalse taseme. Reaktsioonikiiruse langemisel alla minimaalse taseme pole leegirinde levimine võimalik.

Vastavalt leegi leviku soojusteooriale on soojuskaod seotud soojusäraandega toru seintele ja (jahtuvale) põlevale gaasile nii soojusjuhtivuse kui kiirguse vahendusel.

Soojuskaod vähendavad põlemise maksimaalset temperatuuri. Soojuse äraanne leegirindest vähendab põlemise temperatuuri, järelikult ka leegi leviku kiirust. Suurte soojuskadude puhul võib leegi levik ka katkeda. (Soojuskaod ei saa leegi leviku normaalkiirust vähendada rohkem kui Θ korda. Suurema intensiivsusega soojuskadude puhul leegistatsionaarne levik katkeb).

Arvestades, et leegi temperatuur T_1 erineb vähe teoreetilisest, võib võtta $T_1 \simeq T_{\text{teor}}$. Siis

$$T_{\text{teor}} - T_1 = (R \cdot T_{\text{teor}} \cdot T_1) / E \simeq (R \cdot T_{\text{teor}}^2) / E.$$

Järelikult, põlemistemperatuuri vähenemine suuruse $(R T_{\text{teor}}^2)/E$ võrra soojuskadude tõttu, vähendab leegi levimiskiirust \sqrt{E} võrra.

Kui leegi levik segus toimub torudes diameetriga $< 0,05$ m, siis põhiline soojuskadu toimub toru seinte kaudu.

Kui leegi levik segus toimub torudes diameetriga $> 0,05$ m, siis põhiline soojuskadu on kiirguse teel.

6.GAASI/AURU-ÕHU SEGU SÜTTIMISPIIRID

6.1.Segu süttimise kontsentratsioonipiirid

Põlevgaaside väljumisel torujuhtmetest või mahutitest õhku moodustuvad segud, kus põlevaine kontsentratsioon võib muutuda laiades piirides – protsendi murdosadest kuni 100%-ni. Nende segude süttimisvõime on erinev. Ühed on plahvatusohtlikud, teised mitte. Süttimisvõimet iseloomustatakse põlevaine kontsentratsiooni piiridega. Eelpool oli juba nimetatud alumise ja ülemise kontsentratsiooni süttimispiiri. Süttimispiiridest väljaspool on mittesüttivad kontsentratsiooni segud. Gaaside transpordil, hoidmisel jms. hoitakse gaase ohututel mittesüttivatel kontsentratsioonidel.

Katsetel on leitud, et soojus, mis eraldub põlevsegu alumisel süttimis-kontsentratsioonil on peaaegu püsiv suurus. Tabelis 6.1 on toodud soojushulgad, mis eralduvad 1m³ põlevsegu süttimisel alumisel kontsentratsiooni väärtusel:

$$Q = (Q_{al} \cdot \phi_{al}) / 100, \quad (6.1)$$

Kus Q – segu põlemisel eralduv piirsoojushulk, kJ;

ϕ_{al} – segu süttimise alumine kontsentratsioon, %;

Q_{al} – gaasi alumine põlemissoojus, kJ.

Võttes Q keskmiseks piirväärtuseks 1830 kJ, saame arvutada ka alumise kontsentratsiooni piirväärtuse gaasidele, mille kohta pole andmeid

$$\phi_{al} = (1830 \cdot 100) / Q_{al} \quad (6.2)$$

Tabel 6.1 Põlevgaasi ja õhu segu põlemissoojuse piirväärtused.

| Põlev gaas | Q_{al} , kJ/m ³ | ϕ_{al} , % | Q segu, kJ |
|------------|---------------------------------|--------------------|-----------------|
| Metaan | 35 875 | 5,0 | 1 793 |
| Etaan | 60 959 | 3,0 | 1 790 |
| Propaan | 85 015 | 2,2 | 1 877 |
| Butaan | 110 809 | 1,86 | 2 053 |
| Atsetüleen | 56 091 | 3,28 | 1 793 |
| Eteen | 59 104 | 3,1 | 1 827 |
| Propeen | 86 088 | 2,0 | 1 718 |
| Buteen | 105 462 | 1,7 | 1 802 |

Orgaaniliste ainete ligilähedast alumist kontsentratsioonipiiri saame arvutada järgmise lähendamisvalemi kaudu:

$$\phi_{orient} = 100 / (a\beta + b), \quad (6.3)$$

kus β – hapniku molekulide arv, kus on vajalik põlevaine molekulide täielikuks põlemiseks:

$$(\beta = m_C + m_S + [(m_H - m_X)/4] - m_O/2);$$

kus m_C , m_S , m_H , m_O on vastavalt süsiniku, väävli, vesiniku ja m_X – halogeeni aatomite arv molekulis, mis oksüdeerivad vesiniku halogeenvesinikuks ja süsiniku – halogeensüsinikuks;
a ja b on konstandid, mille väärtused on järgnevas tabelis.

| | a | b |
|----------------------------|-------|-------|
| Alumise piiri arvutamiseks | 8,684 | 4,679 |
| Ülemise piiri arvutamiseks | | |
| kui $\beta \leq 7,5$ | 1,550 | 0,560 |
| kui $\beta > 7,5$ | 0,768 | 6,554 |

Põlevsegude põlemistemperatuurid on üldiselt püsivate väärtustega süttimispiires. Seega võime arvutuslikult leida süttimise kontsentratsioonipiire, kindlamalt just alumist piirkontsentratsiooni.

Tähistame põlevaine põlemise moolsoojust Q_1 -ga; $H_{N_2 0}$ ja $H_{N_2 '}$ on lämmastiku ja hapniku entalpia enne ja pärast põlemist (hapniku ja lämmastiku entalpiad on praktiliselt ühesugused); B – on põlemissaaduste entalpia. Segu põlemisprotsessi soojusbilanss on:

$$\begin{aligned}\phi_{al} \cdot Q_1 &= H_{N_2 '}-H_{N_2 0}+\phi_{al} \cdot B, \text{ millest} \\ \phi_{al} &= \Delta H_{N_2} /\left(Q_1-B\right)\end{aligned}\quad (6.4)$$

Enamikel põlevainetel suuruse $\phi_{al} \cdot B$ väärtus keskmiselt ei ületa 10% ΔH_{N_2} väärtusest. Sellest lähtudes võime suuruse $\phi_{al} \cdot B$ arvestamata jätta. Siis valem (6.4) saab lihtsustatud kuju:

$$\phi_{al}=\Delta H_{N_2} / Q_1 .$$

Ventilatsiooni-ja rekuperaatorseadmete, samuti mitmete tehnoloogiliste seadmete, kuivatite jm. tuleohutuse tagamisel on oluline teada /või määrata mitmetest komponentidest koosneva segu süttimispiire. Arvutamisel kasutatakse Le Chatelier'i valemit, mille eelduseks on, et mitmekomponentsete segude korral alumised ja ülemised kontsentratsioonipiirid "ühtlustuvad".

Mitmekomponentsete põlevsegude, milles iga põlevaine kontsentratsioon on n_i süttimiseks on vajalik järgmise tingimuse täitmine:

$$\sum n_i\left(Q_i-B_i\right)=\Delta H_{N_2}\quad (6.5)$$

Asetades võrrandisse (6.5) võrrandi (6.4), saame

$$\left(\sum n_i \Delta H_{N_2}\right) / \phi_{al}=\Delta H_{N_2}\quad (6.6)$$

Iga n_i väärtuse kohta leitakse suurus ΔH_{N_2} . Siis peab piirkoostisega segu süttimise tingimuseks olema:

$$\sum\left(n_i / \phi_{al}\right)=1 .\quad (6.7)$$

Kui komponendid ei avalda katalüütilist ega inhibeerivat mõju põlemisprotsessile, siis valem (6.7) on küllaldase täpsusega kasutatav piirsegude koostise määramiseks.

Le Chatelier'i valemit võib esitada ka teisel kujul, mis lubab arvutada keemilise koostisega põlevsegu ja õhu piirkontsentratsiooni L .

Kui iga põlevaine moolosa segus on β_i , $\sum \beta_i=1$.

i -nda komponendi absoluutne kontsentratsioon piirkontsentratsiooniga segus on:

$$n_i=\beta_i \cdot L\quad (6.8)$$

Asendades (6.7)-s suuruse n_i β_i -ga, saame:

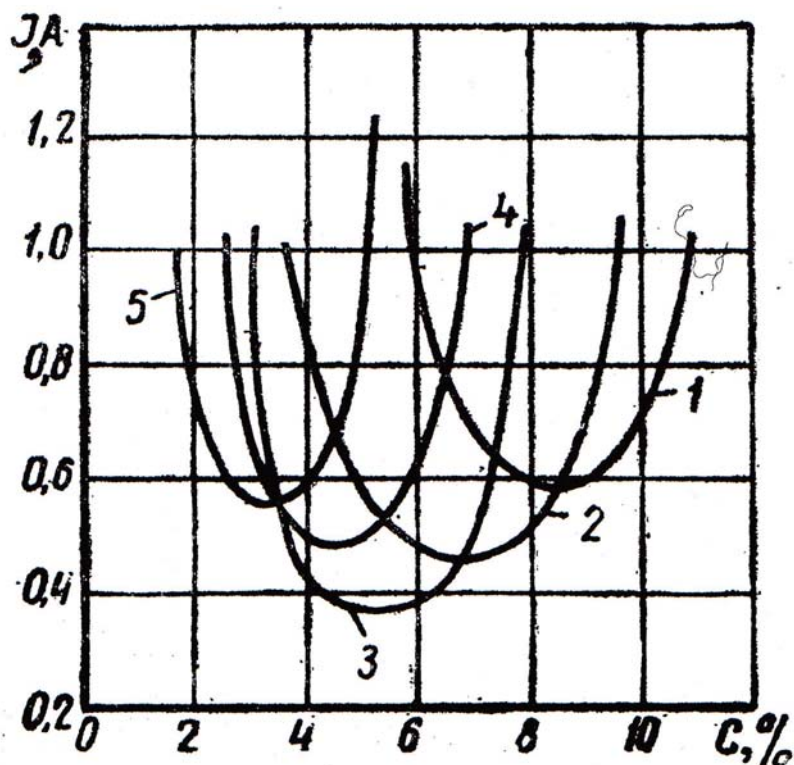
$$L=1 / \sum\left(\beta_i / \phi_{al i}\right)\quad (6.9)$$

Valem (6.9) on seda täpsem, mida lähedasemad on individuaalsete komponentide põlemise adiabaatilised temperatuurid.

Le Chatelier'i valemi järgi arvutatud mitmekomponentsete põlevainete ja õhu segu süttimispiirid asuvad alati nende üksikkomponentide ja õhu segu süttimispiiride vahel. Le Chatelier'i valem on eelkõige rakendatav segudele, mille koostises on vesinik, süsinikmonooksiid ja metaan, samuti juhul kui on tegemist dietüüleetri, atsetoni ja väävelsüsiniku aurudega.

Süttimise kontsentratsioonipiirid olenevad süüteallika loomusest ja võimsusest, inertgaaside ja -aurude lisandist, põlevsegu temperatuurist ja rõhust, samuti ka muudest teguritest.

Süttimispiiride iseloomu muutumise iseloomu sõltuvalt süüteallika võimsusest illustreerib joonis 6.1

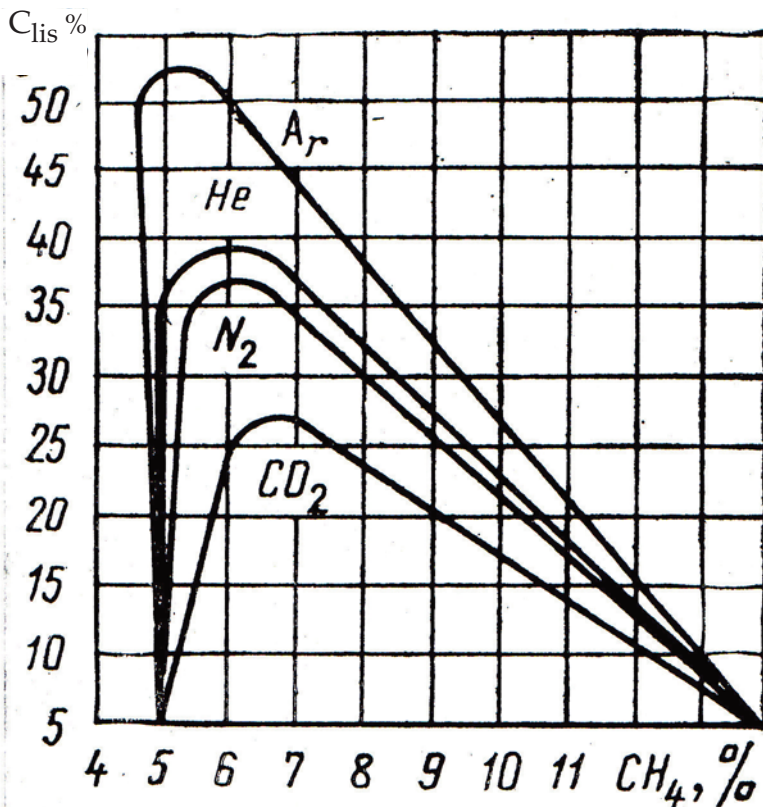


kus a – temperatuurijuhtivustegur, m^2/s .

Selleks, et säde suudaks süüdata põlevsegu, peab tema vastav ekvivalentraadius olema mitu korda suurem laminaarse leegitsooni laiusest. Seega, mida madalam on normaalkiirus, seda suurem peab olema ekvivalentraadius ja järelikult ka süüteallika võimsus. Vastavalt seda võimsam süüteallikas on võimeline süütama segu, mille leegi normaalkiirus on väiksem. Seega süüteallika võimsuse suurenedes laienevad süttimise kontsentratsioonipiirid: alumine piir langeb ja ülemine piir tõuseb.

Mittepõlevate gaaside ja aurude lisandid

Gaasisegusse inertgaasi sisseviimine muudab tema soojusfüüsikalisi omadusi ja vähendab reagentide kontsentratsiooni. Joonisel 6.2 on näidatud metaani süttimispiiridele mõju avaldavat lämmastiku ja teiste mittepõlevate gaaside lisandid.



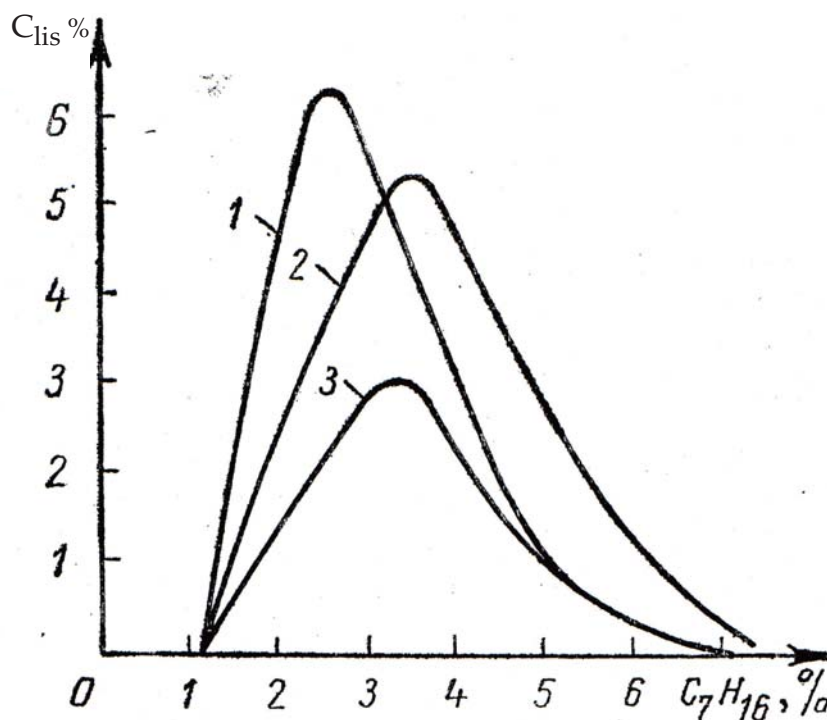
Joonis 6.2 Metaani süttimispiiride muutus olenevalt mittepõlevate gaaside lisamisest (C_{lis}).

Mittepõlevate gaaside lisamine alandab järsult ülemist süttimispiiri (parem haru), vähem alumist piiri (vasak haru). Süttimispiirid kitsenevad ning teatud mittepõlevate gaaside kontsentratsioonil nad ühtivad ja segu lakkab olemast süttimisvõimeline. Alumisele piirkontsentratsioonile on iseloomulik õhu-hapniku liig. See on põhjuseks, miks mittepõlevad gaasid ei mõjuta väga alumist piirkontsentratsiooni, kus hapniku kontsentratsioon väheneb lisatavate mittepõlevate gaaside arvel.

Inertgaaside ja mittepõlevate gaaside flegmatiseeriv toime seletub nende soojuslike omadustega – soojusmahtuvusega ja soojusjuhtivusega. Mittepõleva gaasi soojusjuhtivuse suurenemine peab soodustama leegi levimist, soojusmahtuvuse suurenemine aga takistama seda. Järelikult, mida suurem on gaaslahjendaja soojusmahtuvus samal soojusjuhtivusel, seda efektiivsem on tema toime, st vähimgi gaas-lahjendaja koguse lisamine katkestab süttimise.

Argooni ja süsihappegaasi soojusjuhtivused on üsna lähedased ($Ar \lambda = 0,0163 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; $CO_2 \lambda = 0,0163 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$), soojusmahtuvus on aga CO_2 -l ligi kaks korda suurem ($Ar c_p = 0,532 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $CO_2 c_p = 0,909 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$).

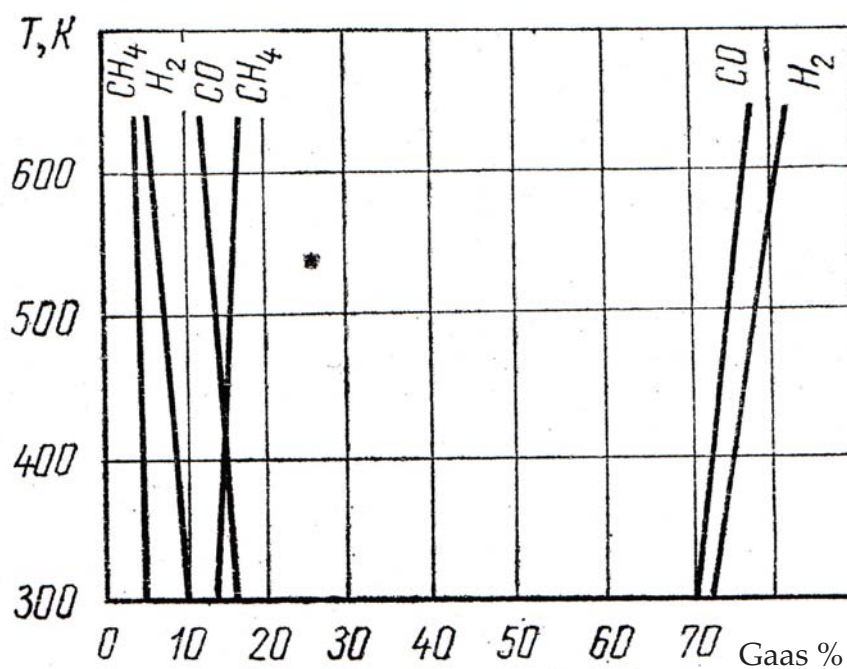
Siit järeldub, et CO_2 on efektiivsem. Süsivesinike halogeenderivaatide lisamine muudab põlevsegu omadusi veelgi efektiivsemalt (joonis 6.3). Halogeenderivaatide toime lahjades segudes seletub keemilises inhibeerimises ja segu lahjendamises, rikastes segudes ilmneb põhiliselt keemiline inhibeerimine.



Joonis 6.3 Heptaani süttimiskontsentratsioonipiiride muutus olenevalt halogeenderivaatide lisandist (C_{lis}). 1-bromoklorometaan; 2-bromotrifluorometaan; 3-dibromodifluorometaan.

Segu temperatuur

Plahvatussegu algtemperatuuri tõusmisel süttimisala laieneb, siinjuures alumine kontsentratsioonipiir alaneb ja ülemine – tõuseb. Graafikul (joonis 6.4) on näidatud mõnede põlevsegude süttimispiiride olemus nende algtemperatuurist. Tabelis 6.2 on toodud andmed segu algtemperatuuri mõjust alumisele piirkontsentratsioonile.



Joonis 6.4 Gaaside süttimise kontsentratsioonipiiride muutumine sõltuvalt nende temperatuurist.

Tabel 6.2 Segu algtemperatuuri mõju süttimise alumisele kontsentratsioonipiirile.

| Põlevaine | Alumine süttimispiir (%) temperatuuril, K/°C | | Alumisel süttimispiiril eraldunud soojushulk (kJ) temperatuuril, K/°C | | $Q_{290} - Q_{673}$ (kJ) | ΔH_0 (kJ) |
|-------------------------------------|--|-----------|---|-----------|--------------------------|-------------------|
| | 290 / 17 | 673 / 400 | 290 / 17 | 673 / 400 | | |
| H ₂ vesinik | 9,4 | 6,3 | 2301 | 1526 | 775 | 1140 |
| CO süsinik monooksiid | 16,3 | 11,4 | 4621 | 3226 | 1335 | 1144 |
| CH ₄ metaan | 6,3 | 4,8 | 5036 | 3842 | 1194 | 1182 |
| C ₂ H ₆ eteen | 3,4 | 2,5 | 4559 | 3306 | 1253 | 1186 |

Tabelist 6.2 on näha, et temperatuuri tõusuga langeb alumise kontsentratsioonipiiri väärtus ja vastavalt sellele väheneb ka sellel kontsentratsioonipiiril põlemisel eraldunud soojushulk. Erinevus põlemise soojusefektidel kompenseeritakse enam-vähem segu algentalpia suurenemisega. Seega viib segu algne kuumutamine alumise süttimiskontsentratsiooni piiri alanemiseni sellisel määral, kus adiabaatiline põlemistemperatuur jääb muutumatuks.

Segu rõhk

Erinevate ainete põlevsegud käituvad rõhu suurenemisel erinevalt. Katsed on näidanud, et vesiniku ja õhu segu isegi rõhu muutusel $1,013 \cdot 10^5$ Pa-st kuni $126,7 \cdot 10^5$ Pa-ni ei muuda oma süttimise kontsentratsioonipiire. Metaani ja õhu segu süttimise alumine piirkontsentratsioon peaaegu ei muutu rõhu muutudes, aga ülemine piir rõhu tõstmisel laieneb (tabel 6.3).

Tabel 6.3 Metaani süttimise kontsentratsioonipiiride muutumine olenevalt rõhust.

| Rõhk ($p \cdot 10^5$), Pa | Alumine süttimis-kontsentratsioon, % | Ülemine süttimis-kontsentratsioon, % |
|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1,013 | 5,6 | 14,3 |
| 10,13 | 5,9 | 17,2 |
| 50,56 | 5,4 | 29,4 |
| 126,66 | 5,7 | 45,7 |

Põlevsegu rõhu vähendamisel alla normaalse kitsendab süttimisala ja teatud rõhu juures muutub segu ohutuks. Tabelis 6.4 on toodud CO ja õhu segu süttimise kontsentratsioonipiirid olenevalt segu algrõhust. Segu rõhu alandamine viib selleni, et rõhul $3,07 \cdot 10^4$ Pa eksisteerib ainult üks piir ja edasisel rõhu vähendamisel CO ja õhu segu ei ole süttimisvõimeline.

Tabel 6.4 CO ja õhu segu süttimise kontsentratsioonipiiride muutumine olenevalt segu rõhust.

| Segu rõhk ($p \cdot 10^5$), Pa | Süttimise piir, % |
|----------------------------------|--------------------|
| 1,013 | 15,5 – 68 |
| 0,801 | 16,0 – 65 |
| 0,533 | 19,5 – 57,7 |
| 0,400 | 22,5 – 51,5 |
| 0,319 | 37,4 |
| 0,268 | Süttimist ei toimu |

6.2 Gaasisegude temperatuur ja rõhk plahvatusel

Gaasisegude põlemisel on kaks teoreetilist põlemise temperatuuri – püsival ruumalal ja püsival rõhul, kusjuures esimene on teisest suurem. Siin vaatleme teoreetilise põlemistemperatuuri arvutamist jääval ruumalal, mis vastab plahvatusel kinnises anumal. Teoreetilise temperatuuri arvutamist jääval rõhul vaadeldi esimeses peatükis.

Teoreetilise põlemis(plahvatus)temperatuuri arvutamisel jääval rõhul lihtsamal juhul teostatakse põlemissaaduste dissotsiatsiooni puudumisel, põlemine toimub hetkeliselt ja täielikult teoreetiliselt vajaliku õhu hulga juures ning kogu põlemisel eraldunud soojus kulub põlemissaaduste kuumutamiseks. Põle-

mis(plahvatus)saaduste koostis määratakse stöhhiomeetrilise võrrandi alusel, st massijäävuse seadust arvestades. Põlemistemperatuur arvutatakse soojusbilansi võrrandist:

$$(QT_0)_{põl} = \sum m_i \cdot c_{vi} \cdot T_i, \quad (6.10)$$

kus $(QT_0)_{põl}$ – lähtesegu põlemisel temperatuuril T_0 (K) eraldunud soojushulk;

m_i – põlemissaaduste i-nda komponendi kilomoolide arv;

c_{vi} – põlemissaaduste i-nda komponendi soojusmahtuvus jääval mahul temperatuuril T_i , kJ/(kmol • K);

T_i – põlemistemperatuur jääval ruumalal, K.

Soojushulk, mis eraldub lähtesegu põlemisel arvutatakse valemiga:

$$(QT_0)_{põl} = Q_p + \sum n_z \cdot c_{vz} \cdot T_0, \quad (6.11)$$

kus Q_p – lähte põlevaine põlemissoojus, kJ/kmol;

n_z – lähtesegu z-nda komponendi kilomoolide arv temperatuuril T_0 , K;

c_{vz} – lähtesegu z-nda komponendi soojusmahtuvus jääval mahul, kJ/(kmol • K);

T_0 – lähtesegu algtemperatuur, K.

$c_{vi} \cdot T_0$ väärtuse gaasidele leiame gaaside siseenergia tabelist LISA1. Plahvatuse temperatuuri arvutamisel kasutatakse sama meetodit kui segu põlemistemperatuuri arvutamisel jääval rõhul.

Gaasi-õhu segu plahvatamisel kinnises mahutis tekkivat rõhku määratakse plahvatuse temperatuuri ja põlemissaaduste molekulide ja plahvatussegu molekulide arvu suhtega. Gaasisegude plahvatusel rõhk ei ületa tavaliselt $10,13 \cdot 10^5$ Pa piiri kui segu algrõhk oli normaalrõhk.

Kui plahvatussegus õhk asendada hapnikuga siis plahvatusel tekkiv rõhk tõuseb järsult plahvatustemperatuuri tõusmise tõttu. Isegi stöhhiomeetrilise gaasi-õhu segu koostise puhul märkimisväärne osa läheb õhus oleva lämmastiku kuumutamisele, seetõttu on selliste segude plahvatustemperatuur veidi madalam gaasi-hapniku segust.

Metaani, eteeni, atsetoni, metüül- ja etüüleetrite segu hapnikuga plahvatusrõhk on piires $15,2 \cdot 10^5$ kuni $19,25 \cdot 10^5$ Pa. Segudes õhuga ei ületa plahvatusrõhk tavaliselt $10,13 \cdot 10^5$ Pa piiri.

Gaasi-õhu segu plahvatusrõhku arvutatakse järgmise valemi järgi:

$$p_{pl} = [(p_0 \cdot T_{pl}) / T_0] \text{ (m/n)}, \quad (6.12)$$

kus T_0 , T_{pl} on plahvatussegu algtemperatuur ja plahvatustemperatuur, K;

p_0 , p_{pl} – plahvatussegu algrõhk ja rõhk plahvatusel, Pa;

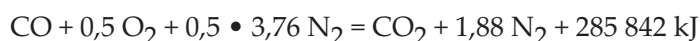
m – põlemissaaduste kilomoolide arv (peale plahvatust);

n – segu kilomoolide arv enne plahvatust.

NÄIDE

Arvutada põlemise (plahvatuse) teoreetiline temperatuur segule, mis koosneb 20% CO-st õhus. Leida ka plahvatuse rõhk. Segu algtemperatuur on 300 K / 270C ja segu algrõhk on 101325 Pa.

Lahendus. Kirjutame termokeemia võrrandi:



Leiame hapniku ja lämmastiku kontsentratsiooni segus:

$$V_{\text{O}_2} = (100-20) \cdot 21/100 = 16,8\%$$

$$V_{N_2} = 80 - 16,8 = 63,2\%$$

Eeldades ideaalset segu, võime võtta kilomoolide suhte võrdseks mahtude suhtega ning teha arvutused segule, milles on 0,2 kilomooli CO, 0,168 kilomooli hapnikku ja 0,632 kilomooli lämmastikku. Lähtesegu põlemissoojuse leiame (6.11) abil temperatuuril 300 K:

$$(Q_{300})_{p\ddot{o}l} = 0,2 \cdot 285842 + 0,2 \cdot 6256,92 + 0,168 \cdot 6226,34 + 0,632 \cdot 6238,91 = 63409,8 \text{ kJ}.$$

Segu komponentide soojusmahtuvus temperatuuril 300 K on:

$$C_{VCO} = 20,86 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K}); C_{VO_2} = 20,75 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K});$$

$$C_{VN_2} = 20,80 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K}).$$

Leiame põlemissaaduste koostise ja kogused, mis tekkisid 0,2 kilomooli CO põlemisel. Lähtudes võrrandist näeme, et 0,2 kilomooli CO põlemisel eraldus 0,2 kilomooli CO₂. Siinjuures kulus 0,1 kilomooli hapnikku:

$$m_{CO_2} = 0,2 \text{ kmol}.$$

$$\begin{aligned} \text{Hapniku liig } m_{O_2} &= 0,168 - 0,1 = 0,068 \text{ kmol}; \\ m_{N_2} &= 0,632 \text{ kmol}. \end{aligned}$$

Võtame eelnevaks põlemis(plahvatus)temperatuuriks $T_i = 2400 \text{ K}$ ja arvutame põlemissaaduste siseenergia sellel temperatuuril.

Selleks kasutame võrrandit (6.10) paremat poolt:

$$Q_{p\ddot{o}lsaad} = \sum m_i \cdot c_{v_i} \cdot T_i = 0,2 \cdot 105727,27 + 0,068 \cdot 63289,95 + 0,632 \cdot 59477,05 = 62938,69 \text{ kJ}$$

Kuna suurus $Q_{p\ddot{o}lsaad}$ temperatuuril 2400 K on väiksem $(Q_{300})_{p\ddot{o}l}$ väärtusest, on põlemistemperatuur kõrgem kui meie poolt esmalt valitu 2400 K.

Võtame põlemistemperatuuriks 2600 K. Siis on põlemis(plahvatus) saaduste siseenergia väärtus 69611,93 kJ. Tõelise põlemistemperatuuri saame interpoleerimisel:

$$T_i = 2400 + [(63409,8 - 62938,69) \cdot 200] / (69611,93 - 62938,69) = 2415 \text{ K}.$$

Nüüd arvutame plahvatuse rõhu valemiga (6.12)

$$p_{pl} = [(101325 \cdot 2415 / 300) \cdot (0,9/1)] = 731566,5 \text{ Pa} \approx 7,32 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

6.3 Gaasisegude põlemise üleminek detonatsiooniks

Deflagratsioonpõlemisel gaasisegu leek laieneb süüteimpulsi molekulaarse soojusjuhtivuse kihilise ülekande arvel. Ruumis võib leek levida ka teisiti: gaasisegu iga järgnev kiht kuumeneb mitte molekulaarse soojusjuhtivuse tõttu vaid kiire ja intensiivse surve (surutise) teel. See surve tekitatakse leegirinde kiirendusega. Segu põlemisel moodustunud põlemissaadused mitte ainult ei kuumuta kokkupuutes olevat värsket gaasisegu kihti vaid selle laienedes kuumenemise arvel paneb liikuma veel mittepõleva segu. Gaasisegu kiire liikumine ja toru seinte vastu tekkiv hõõrdumine viivad segu üha kasvavasse turbulentse leegirinde ees. Leek üha rohkem venib välja, tema pind suureneb ja kokkuvõttes leegi kiirus kasvab ja võib ulatuda 1000 m/s. Selline kiirenev leegi kiirus viib üha suureneva rõhuni ja surveaine moodustumiseni – lööklaine tekkimiseni.

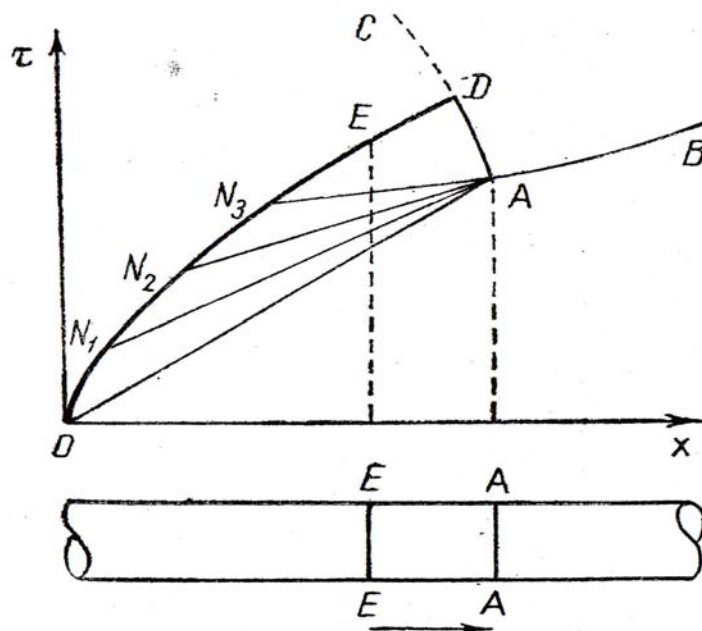
Lööklaine kujutab endast hüppelise ülemineku piiri lähtegaasisegu oleku ja kokkusurutud segu vahel. Üksik lööklaine loob üha uute gaasisegu kihtide kokkusurumise tingimusi põlemissaaduste mahulise paisumise/laienemise toimet. Seega laienevad piki gaasisegu leegirinde ees kokkusurutud üksiklained nõrkade üksteisele järgnevatele üksiklööklainete näol.

Üksteisele järgnevate lööklainete kiirus on suurem eelnevate kiirustest. See viib selleni, et iga järgnev üksiklööklaine jõuab eelnevale järele ning selliste üksiklainete koosmõjul moodustub üks ja tugev lööklaine, milles gaasisegu kuumeneb adiabaatilise isesüttimise temperatuurini. Gaasisegu süttib ja tekib uus püsiv põlemise leviku režiim – detonatsioon.

Detonatsioonil antakse gaasisegu kihilt kihile üle üksnes surveimpulss, soojusjuhtivusel ei ole siin mingit osa. Detonatsioonilaine laiendamise kiirus ületab märkimisväärselt leegi normaalleviku kiiruse, ulatudes 2000-5000 m/s.

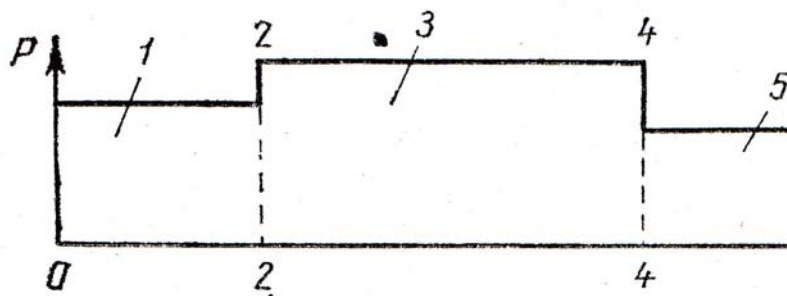
Segu põlemise üleminek detonatsiooniks on skemaatiliselt kujutatud joonisel 6.6 koordinaatides "aeg – vahemaa piki toru telge".

Olgu ajas isekiirenev leek kujutatud kõveraga OD. Eemalduvad nõrgad lööklained on kujutatud sirgetena OA, N_1A , N_2A , N_3A . Punktis A need nõrgad lööklained ühinevad üheks võimsaks lööklaineks (detonatsioon), samal ajal kui leegirinne asub punktis E. Detonatsioonilaine AB laieneb punktist A paremale (skeemil). Detonatsioonilaine AD peale kohtumist leegirindega muundub lööklaineks DC (nn retonatsioonilaineks), mis laieneb/levib põlemissaadustes.



Joonis 6.6 Lööklainete levimise skeem isekiireneva leegi puhul koordinaatides "aeg – vahemaa piki toru telge" ($\tau - x$).

Joonisel 6.7 on kujutatud rõhu jaotumine τ sekundi möödudes peale gaasisegu süttimist.



Joonis 6.7 Rõhu jaotumine detonatsioonil torus liikuv gaasisegus. 1-reaktsiooni saadused; 2-2-leegirinne; 3-liikuv kokkusurutud segu; 4-4-lööklaine rinne; 5-lähtesegu.

Aja kulgedes rõhk, kiirus ja teised tsooni parameetrid kasvavad, põhjustades leegi kiirenemist. Kui rõhk lööklaine saavutab kriitilise väärtuse, mille puhul lööklaine kiirus saab võrdseks detonatsiooni kiirusega, toimub kokkusurutud gaasisegu isesüttimine. Sellest hetkest alates lööklaine levimise kiirus ja temale järgneva reaktsioonitsooni levimise kiirus saavutavad statsionaarsed väärtused.

Kogu selle eeldetonatsiooni osa ulatuses on leegi levikukiirus kokkusurutud liikuva segu suhtes tingitud soojusülekandest.

Detonatsiooniga kaasneb kõrge rõhk, mis ületab mitu korda gaasisegu plahvatuse rõhu. Tabelis 6.5 on toodud erinevate gaasisegude detonatsioonil tekkinud rõhud.

Tabel 6.5 Rõhud detonatsioonil.

| Segu | Rõhk ($p \cdot 10^{-5}$), Pa | Segu | Rõhk ($p \cdot 10^{-5}$), Pa |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| $C_2H_4 + 2O_2$ eteen + hapnik | 42,05 | $C_2H_2 + O_2$ atsetüleen + hapnik | 42,05 |
| $CH_4 + O_2$ metaan + hapnik | 34,45 | $2H_2 + O_2$ vesinik + hapnik | 20,8 |

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$$

Rõhk detonatsioonil võib olla veelgi suurem, kui lähtesegul on normaalsest kõrgem rõhk. Igal segu koostisel ja rõhul on kriitilised väärtused, mis piiravad gaasisegu põlemise iseenesliku ülemineku detonatsiooniks. Selle ala kontsentratsioonipiirid on kitsamad kui antud põlevsegu süttimiskontsentratsioonipiirid.

Tabelis 6.6 on toodud mõnede gaasisegude kontsentratsioonipiirid põlemisest detonatsiooniks.

Tabel 6.6 Gaasisegude põlemisest detonatsiooniks ülemineku kontsentratsioonipiirid Atmosfääri rõhu juures.

| Segu | Põlevgaasi kontsentratsioon, (%) | |
|--|------------------------------------|---------|
| | Kontsentratsioonipiirid | Ülemine |
| $C_2H_2 + \delta hk$ / eteen + δhk | 6,6 | 15,3 |
| $H_2 + \delta hk$ / vesinik + δhk | 27 | 35,5 |

Kui põlevaine kontsentratsiooni väärtus segus õhuga on väljaspool nimetatud ala, siis iseeneslik üleminek põlemiselt detonatsioonile ei ole võimalik.

7. VEDELIKE JA GAASIDE PÕLEMISPROTSESS

Enamik tööstuses kasutatavatest vedelikest on tuleohtlikud. Nad põlevad õhus ning teatud tingimustel saadab põlemisprotsessi mahutis põlevate vedelike „ülekeemine“ ja „väljapursked“. Vedelike aurud võivad õhuga moodustada plahvatusohtlikke segusid.

Vedelike käitlemisega seotud tehnoloogiliste protsesside tuleohutuse tagamiseks on tingimata vaja teada nende tuleohtlikke omadusi: leekpunkti ja süttimistemperatuuri, süttimise temperatuuri – ja kontsentratsioonipiire, põlemise kiirust.

7.1 Vedelike leekpunkt ja süttimistemperatuur

Teatavasti auruvad vedelikud igal temperatuuril, kuna vedeliku igale temperatuurile vastab tema küllastatud aurude osarõhk (partsiaalrõhk). Temperatuuri muutudes muutub ka aurude osarõhk. Vedelike kuumutamisel küllastatud aurude osarõhk suureneb ja järelikult suureneb ka aurude kontsentratsioon vedeliku pinna kohal.

Katse teel on võimalik vedelikku kuumutades leida minimaalne temperatuur, mille puhul vedeliku aurude segu õhuga on võimeline süttima süüteallika mõjul. Seda temperatuuri nimetatakse vedeliku leekpunktiks (leektäpiks) (flash point). Süttimine on hetkeline ning leek kustub süüteallika eemaldamisel.

Seega, kui vedelik on kuumutatud leektäpini või üle selle võib lahtise leegi või sädeme mõjul toimuda aurude plahvatus, mis teatud tingimustel võib põhjustada tulekahju.

Vedelike tuleohtlikkust määrataksegi leekpunkti järgi. Vedelikud jagunevad üldiselt: kergestisüttivad vedelikud (KSV) leektäpiga 318 K/45°C ja alla selle ning põlevvedelikud (PV) leektäpiga üle 318 K/45°C

Ohtlike ainete klassifikatsioonis on alljärgnev jaotus klassidesse. Põlevaid ained võime leida igast ohtlike ainete klassist.

1. klass. Lõhkeained

Tähiseks on oranž romb stiliseeritud plahvatuse kujutisega nurgas. Lõhkeaine klassi kuuluvad:

- ▶ plahvatusohtlikud ained ja nendest valmistatud lõhkeained (trotüül, dünamiid jt);
- ▶ plahvatusohtlikku ainet sisaldavad tooted (sütikud, süütenöörid, padrunid jt);
- ▶ pürotehnilised tooted ja plahvatusohtlikud tooted, mis ei kuulu a. ja b. alaklassi.

Lõhkeained ja nendest valmistatud tooted jaotuvad ohtlikkuse järgi kuueks alaklassiks:

- 1) Massiplahvatusohtlikud, so ühest lõhkekehast plahvatavad kõik läheduses olevad lõhkekehad.
- 2) Killuohtlikud, mitte massiplahvatusohtlikud.
- 3) Tuleohtlikud, vähene plahvatus- ning killuoht.
- 4) Ained, mis ei kujuta suurt plahvatusohtu.
- 5) Raskesti initsieeritavad lõhkeained.
- 6) Väga raskesti initsieeritavad lõhkeained, mis vajavad plahvatuse esilekutsumiseks vahelaengut.

2. klass. Gaasid

Siia kuuluvad gaasid, mille aururõhk 50°C juures on >300 kPa (3,0 at) või on täielikult gaasilises olekus 20°C ja 101,325 kPa juures.

Gaase säilitatakse ja transporditakse:

- ▶ rõhu all olevad gaasid, s.o need, mis rõhu all 20°C juures on gaasilises olekus;
- ▶ rõhu all veeldatud gaasid, s.o need, mis rõhu all 20°C juures on vedelas olekus;
- ▶ rõhu all lahustunud gaasid;
- ▶ jahutamise veeldatud gaasid;

Omadustelt jagunevad gaasid:

- ▶ põlevgaasid, mis põlevad vähemalt 12% segus õhuga;
- ▶ inertsed gaasid on gaasid, mis ei põle;
- ▶ toksilised gaasid, mis on terviseohtlikud.

3. klass. Põlevvedelikud ja vedelike segud ning tahkete ainete lahused või suspensioonid põlevvedelikega

Põlevvedelikud jagunevad vastavalt leekpunktile:

- ▶ madala leekpunktiga $< 18\text{ °C}$;
- ▶ keskmise leekpunktiga $18\text{--}23\text{ °C}$;
- ▶ kõrge leekpunktiga $23\text{--}61\text{ °C}$.

4. klass. Kergesti süttivad tahked ained

Alajaotuse järgi:

4.1 klassi kuuluvad põlevad tahked ained, mis on süüdatavad välisest süüteallikast (säde, leek, hõõrdumine), siia kuuluvad ka nn isereaktiivsed ained, mis normaalsel või kõrgemal temperatuuril võivad eksotermiliselt laguneda, samuti desensibileerivad lõhkeained, mis on sel eesmärgil immutatud kas alkoholi või veega. Pärast desensibilaatori eemaldumist loetakse need ained lõhkeainete klassi kuuluvaks.

4.2 klassi moodustavad isesüttivad vedelad ja tahked ained, mis võivad tavalisel temperatuuril ja õhuhapniku juuresolekul spontaanselt kuumeneda kuni süttimiseni. Kui nad kuumenevad väikestes kogustes 5 min jooksul süttimiseni, siis nimetatakse neid pürofoorseteks.

4.3 klassi kuuluvad vedelad ja tahked ained, mis veega reageerides muutuvad isesüttivateks või eraldavad ohtlikes hulkades põlevgaase.

5. klass. Oksüdeerivad ained

5.1 klassi ained sisaldavad hapnikku, mis ägedalt reageerib põlevainega. Nad on nii tule- kui plahvatusohtlikud.

5.2 klassi kuuluvad orgaanilised peroksiidid, mis lagunevad eksotermiliselt nii normaalsel kui ka kõrgendatud temperatuuril hõõrdumisel või löögist ja kokku puutudes teiste ainetega (happed, amiinid, raskemetallid). Mõned peroksiidid lagunevad plahvatusohtlikult ja seda eriti kinnises pakendis. Osa orgaanilistest peroksiididest on sööbiva toimega.

6. klass. Toksilised ained

6.1 klassi kuuluvad ained põhjustavad organismi sattudes (seedetrakt, hingamisteed, nahakontakt) terviskahjustust või isegi surma. Toksilised ained võivad olla kõikides agregaatolekutes ja avaldada toimet ka keskkonnale tervikuna. Ained, mis kahjustavad merekeskkonda, nimetatakse meresaaasteaineteks (marine pollutant) ja tähistatakse "P" või "PP".

6.2 klassi kuuluvad infektsiooni põhjustavad materjalid, mis võivad sisaldada baktereid, viiruseid, seeni või nende mutante ja võivad põhjustada inimeste ning loomade nakatumist. Siia klassi kuuluvad orgaanilised ühendid on erinevate omadustega põlevained.

7. klass. Radioaktiivsed ained

Need on ioniseerivat kiirgust emiteerivad ained. Ioniseeriv kiirgus on eriti ohtlik seetõttu, et me seda meeleorganitega ei taju. Peale ioniseeriva kiirguse emiteerimise võivad radioaktiivsed materjalid olla ka tule- ja plahvatusohtlikud, toksilised, sööbiva toimega. Mõned radioaktiivsed materjalid võivad reageerida ka õhuhapniku või õhus oleva niiskusega, nagu näiteks uraanheksafluoriid (UF₆).

8. klass. Korrodeeruvad ained

Nad esinevad nii tahkes, vedelas kui ka gaasilises olekus. Paljud sellesse aineklassi kuuluvad ained on ka keskkonnohtlikud. Orgaanilised ühendid on erinevate omadustega põlevained.

9. klass. Ained, mis ei kuulu eelnevatesse ohtlike ainete klassidesse

Sellesse klassi kuuluvad orgaanilised ained on põlevained

Kergestisüttivad vedelikud (KSV) on bensiin, petroleum, atseton, benseen, metanool, tärpentiin, väävelsüsinik jt.

Põlevvedelikud (PV) on: glütseriin, etüülglikool, masuut, mineraal- ja taimeõlid jt. Vastavalt leektäpile toimub nende transport, hoidmine ja kasutamine tuleohutust arvestades.

Vedelike kuumutamise kaasnab aururõhu suurenemine ja aurustumise kiirus. Teatud temperatuuril tekib süüteallika toimele leek, mis ei kustu süüteallika eemaldamisel.

Sellist madalamat temperatuuri nimetatakse süttimistemperatuuriks (*ignition temperature*).

KSV-I on süttimistemperatuur leekpunktist tavaliselt 1 - 5 K kõrgem, kusjuures mida madalam on leekpunkt, seda väiksem on vahe. Bensiinil, väävelsüsinikul, benseenil, atsetonil jt., mille leektäpp on alla 273 K / 0°C, on see erinevus ainult 1 K ning lahtises nõus on raske eristada leektäppi süttimisest. Põlevvedelikul leektäpiga üle 373 K/100°C on see erinevus 30 K ja enam.

Homoloogilises reas põlevvedelike leektäppide väärtused muutuvad molaarmassi muutudes. Tabelis 7.1 on toodud mõnede vedelike leektäpi väärtused.

Tabel 7.1 Alkoholid ja areenide füüsikalised omadused.

| Alkoholid ja areenid | Valem | Molaarmass | Tihedus, [kg/m ³] | Keemistemperatuur, K / °C | Küllastatud auru rõhk, 273 K juures, Pa | Leektäpp, K / °C |
|----------------------|---|------------|--------------------------------|---------------------------|---|------------------|
| <i>Alkoholid</i> | | | | | | |
| metüül- | CH ₃ OH | 32 | 791 | 337,8 / 64,8 | 11 821,7 | 280 / 7 |
| etüül- | C ₂ H ₅ OH | 46 | 789 | 351,5 / 78,5 | 5 866,2 | 284 / 11 |
| n-propüül- | C ₃ H ₇ OH | 60 | 804 | 370,9 / 97,9 | 1 933,2 | 293 / 20 |
| n-butüül- | C ₄ H ₉ OH | 74 | 810 | 391,1 / 118,1 | 627,9 | 304 / 31 |
| n-pentüül- | C ₅ H ₁₁ OH | 88 | 817 | 410,9 / 137,9 | 369,3 | 319 / 46 |
| | | | | | | |
| <i>Areenid</i> | | | | | | |
| benseen | C ₆ H ₆ | 78 | 879 | 353,27 / 80,2 | 9 972,5 | 259,1/-14,1 |
| tolueen | C ₆ H ₅ CH ₃ | 92 | 866 | 383,7 / 110,7 | 2 962,1 | 279,1 / 6,1 |
| etüülbenseen | C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ | 108 | 862 | 409,3 / 136,3 | 999,9 | 293,1 / 20,1 |

Tabelist 7.1 nähtub, et molaarmassi suurenedes vedelike küllastatud auru rõhud vähenevad, leektäpi väärtused suurenevad. Selline seaduspärasus on omane naftasaadustele.

Mitmetes tehnoloogilistes protsessides (nt. värvide, lakkide jm.) tootmisel kasutatakse kahte või enamat lahustit. Seda tüüpi segu võib koosneda kas ainult põlevvedelikest või põlev- ja mittepõlevast vedelikust. Viimaste alla kuuluvad lahused veega, tetrakloorsüsinikuga jm.

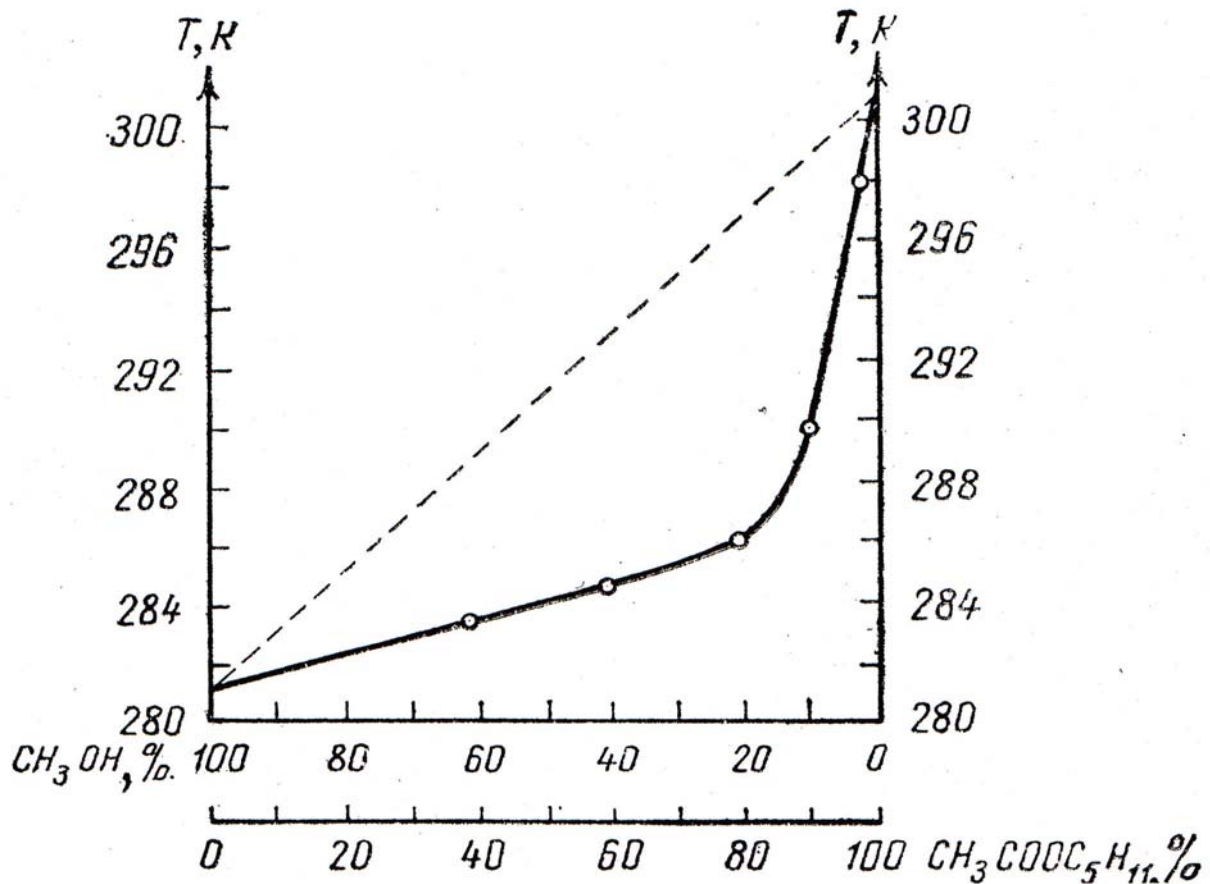
Põlevvedeliku lahjendamisel mittepõleva vedelikuga võib leektäpi sisu kaduda (ei toimu süttimist!). Tabelis 7.2 on toodud etanooli ja metanooli vesilahuste leektäpid. Näeme, et leektäpp tõuseb veesisalduse suurenedes ja tugevatel lahjendustel vedelikuaurude süttimist ei toimu.

Tabel 7.2 Alkoholid vesilahuste leektäpid.

| Alkoholi sisaldus, % | Alkoholi leektäpp, K / °C | |
|----------------------|---------------------------|--------------------|
| | metanool | etanool |
| 100 | 280 / 7 | 284 / 11 |
| 70 | 291 / 18 | 295 / 22 |
| 55 | 295 / 22 | 296 / 23 |
| 40 | 303 / 30 | 298 / 25 |
| 10 | 333 / 60 | 323 / 50 |
| 5 | Süttimist ei toimu | 333 / 60 |
| 3 | - | süttimist ei toimu |
| | | |

See tähendab, et vees lahustuvate vedelike põlengu kustutamisel tuleb neid kiiresti veega lahjendada. Katsed tõestavad, et metanooli ja etanooli põlengu kustutamine pihustatud veejoaga, toimub lahjendamine eelkõige pinnakihis, mis lõpetab ka põlengu kui põlevvedeliku kontsentratsioon on langenud 25-10%-ni.

Kahest põlevvedelikust koosneva segu leektäpp on nende kahe põlevvedeliku leektäpi vahemikus. Joonisel 7.1 on kujutatud leektäpi muutus metanooli ja amüülatsetaadi segus olenevalt nende vahekorrast segus.



Joonis 7.1 Etanooli ja amüülatsetaadi segu leektäpp.

Jooniselt on näha, et leektäpp ei allu tavalisele segamisreeglile. Analoogiliselt muutub leektäpp ka näiteks bensiini ja petroleumi segus, bensiini ja mineraalõli segus jm.

Värvide, lakkide ja emailide koosseisus on KSV-d. Nende keeruliste segude leektäpid olenevad kasutatavatest lahustitest ja on väga madalad.

Näiteks roheline nitroemaili koostises on 9,85 % butüülatsetaati, 5% etüülatsetaati, 2,8% atsetoni, 10,6% butanooli, 8,42% etanooli ja 33,7% benseeni – tema leektäpp on 253 K/-14°C.

On olemas aseptroopseid segusid, mille keemistemperatuur on kõrgem või madalam komponentide keemistemperatuurist. Nende segude leektäpid võivad olla komponentide leektäppidest suuremad või ka väiksemad.

Tabelis 7.3 on toodud minimaalse keemistemperatuuriga segud ja järelikult ka minimaalse leektäpiga.

Tabel 7.3 Minimaalse keemistemperatuuriga segud.

| Segu komponendid | Keemistemperatuur, K / °C | Segu koostis, % | Segu keemistemperatuur, K / °C |
|------------------|---------------------------|-----------------|--------------------------------|
| Benseen | 353,1 / 80,1 | 60 | 331,3 / 58,3 |
| Metanool | 397,7 / 64,7 | 40 | |
| | | | |
| Benseen | - | 68 | 341,2 / 68,2 |
| Etanool | 351,4 / 78,4 | 32 | |
| | | | |
| Tolueen | 383,6 / 110,6 | 32 | 278,5 / 5,5 |
| Butanool | 390,5 / 118,5 | 68 | |
| | | | |
| Etanool | - | 60 | 347,8 / 74,8 |
| Dietüüleeter | 308,5 / 35,5 | 40 | |

Näiteks, tabelis toodud tolueeni ja butanooli segu (32% ja 68%, vastavalt) leektäpp on 278,5 K / 5°C, st. madalam kui tolueenil endal 279 K / 6°C ja butanoolil – 304 K / 31°C.

Leektäpi määramisel on kasutusel standard laboriseadmed, vajadusel märgitakse tabelis ka leektäpi määramise põhiprintsiip.

7.2 Vedelike süttimine

Leek tekib vedeliku pinna kohal siis, kui vedeliku aurude aurustumiskiirus ning nende ja õhuhapniku transpordi kiirus põlemistsoonis on piisavalt suur. Süttimistemperatuurist allpool on aurustumine liiga väike. Temperatuuri tõusuga samasugustel teistel tingimustel kasvab aurustumiskiirus eksponentsiaalselt ja teatud temperatuurist alates saavutab ta vedelikuaurude põlemistemperatuuri väärtuse leegirindes. See ongi süttimistemperatuur.

Süttimistemperatuuril on põlemiskiirus minimaalne. Süttimistemperatuuri on võimalik määrata nii katsetelisel kui ka teoreetiliselt.

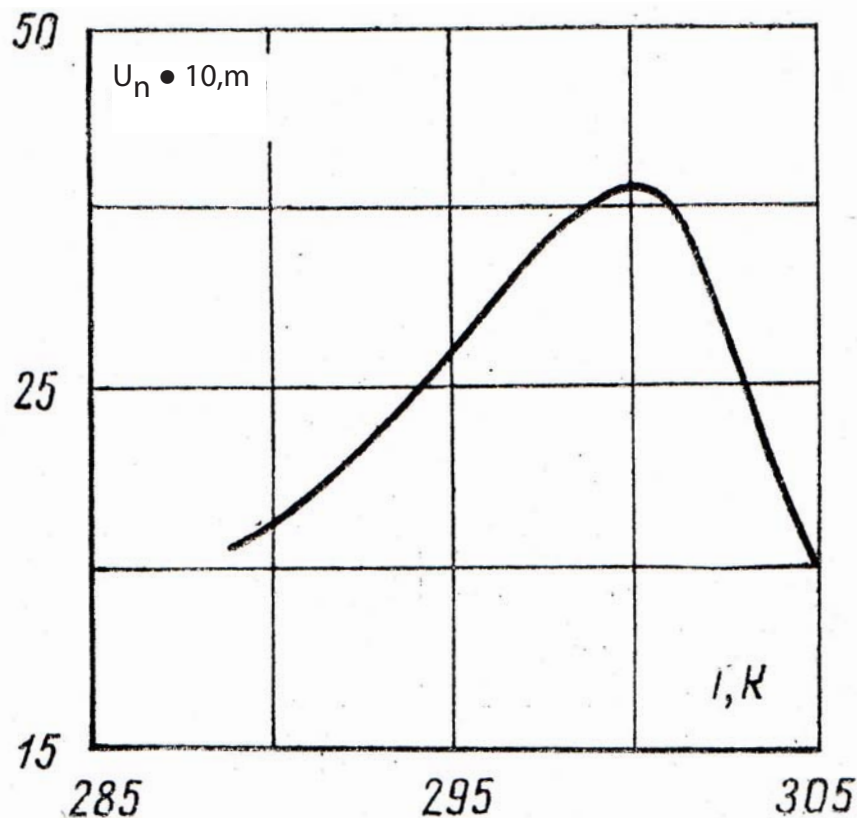
Põlemisel õhuatmosfääris on leegi ja vedeliku vaheline ruumala täidetud vedeliku auruga ja lämmastikuga, hapniku kontsentratsioon on mingil ajahetkel null, kuna ta on leegis põlemis - protsessis „ära põlenud“. Difusioonijõudude toimele difundeerub sinna õhumolekulidest eelkõige hapnik, sest difusioon toimub kontsentratsiooni vähenemise suunas.

Vedeliku pinna lähedal on vedeliku aurude rõhk võrdne küllastatud auru rõhuga antud temperatuuril. Auru ja hapniku leegi suunas liikuvad vood moodustavad stöhhiomeetrilise segu. Põlemistsoonis (leegis) on peale reaktsiooni toimumist põlevaine ja hapniku kontsentratsioon väga madal.

7.3 Leegi levimine vedeliku pinnal.

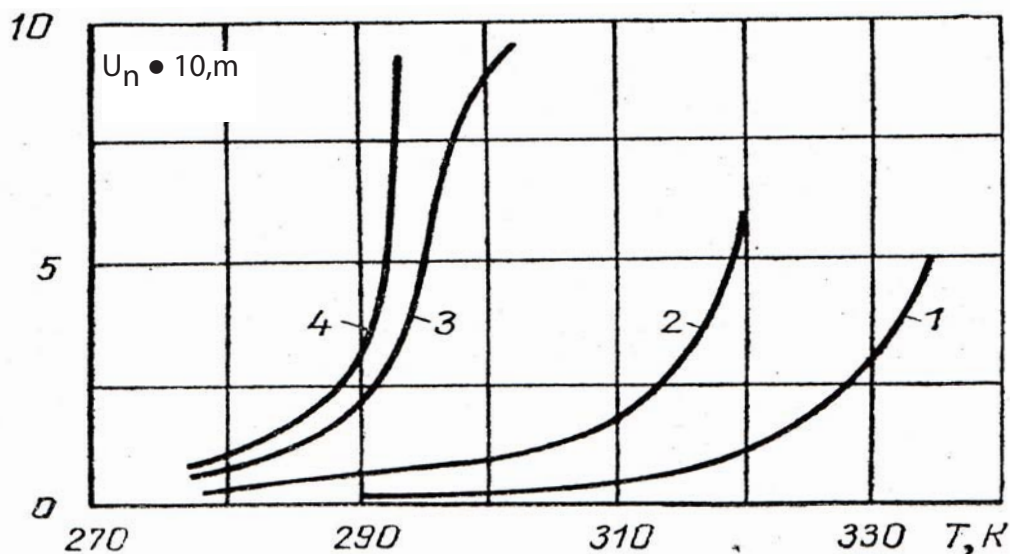
Vedeliku pinna kohal olevate aurude süütamisel leekpunktis tekkiv leek levib teatud kiirusega üle kogu vedeliku peegelpinna. Leegi levikul vedeliku temperatuur ei muutunud.

Joonisel 7.2 on toodud katseandmed leegi levikul etanooli pinnal. Etanool on kuumutatud leektäpist kõrgemale.



Joonis 7.2 Leegi leviku normaalkiiruse muutumine etanooli pinnal olenevalt tema temperatuurist.

Kui vedeliku temperatuur on alla leektäpi, siis süüteallika lühiajaline toime süttimist esile ei kutsu, kuna puudub vedeliku vaba pinna kohal vajalik põlevsegu vedeliku aurudest ja õhuhapnikust. Et vedelikku süüdata, peab süüteallika toimeaeg olema pikem. Siis kuumeneb vedeliku õhuke pinnakiht, moodustub vedeliku aur ning selle segu õhuga, jätkuval süüteallika toimel tekib süttimine. Tekkekohalt levib põlen-guleek aeglaselt (võrreldes leegi levikukiirusega auru-õhu segus) üle kogu vedeliku pinna. Vedeliku madalatel temperatuuridel on leegi levikul määrav soojuse ülekanne leegilt vedelikule. Leek kuumendab temaga vahetus läheduses olevat vedeliku pinda, nende kohal auru rõhk suureneb, moodus-tub põlevsegu, mis süttides jääbki põlema. Selliselt levibki leek üle kogu vedeliku vaba pinna. Joonisel 7.3 on näidatud leegi levimiskiiruse olenevus temperatuurist.



Joonis 7.3 Leegi levimiskiiruse olenevus vedeliku temperatuurist. 1-isoamüülalkohol; 2-butanool; 3-etanool; 4-tolueen.

Vedelike temperatuuril alla leekpunkti on leegi levikukiirus väike. Ta kasvab vedeliku temperatuuri tõusuga ja võrdsustub leegi levikukiirusega aur/õhk segus vedelike temperatuuril üle leektäpi.

7.4 Süttimise temperatuuripiirid.

Vabal aurumisel moodustub vedeliku pinna kohal antud temperatuuril kindel aurude kontsentratsioon. Vedeliku temperatuuri muutudes muutub ka aurude kontsentratsioon. Seega saame vedelike tuleohtlikust arvestada hinnates mitte aurude kontsentratsiooni järgi vaid vedeliku enda temperatuuri järgi. Seega võime küllastatud aurude süttimiskontsentratsiooni piiride asemel viidata vedeliku temperatuurile, mille juures aurud moodustuvad. Vedeliku süttimise piirtemperatuuriks loetakse sellist temperatuuri, mille juures moodustuvad plahvatusohtlikud aurude kontsentratsioonid.

Eristatakse alumist ja ülemist süttimispiiri.

Alumine süttimispiir (AST) on see minimaalne vedeliku temperatuur, mille juures moodustub küllastatud aurude kontsentratsioon, mis on võrdne alumisele süttimiskontsentratsioonile. AST-st madalamal temperatuuril oleva vedeliku küllastatud aurude segu õhuga ei ole võimeline süttima lühiajalise süüteallika toime tagajärjel.

Ülemine süttimispiir (ÜST) on see maksimaalne vedeliku temperatuur, mille puhul moodustub küllastatud aurude kontsentratsioon, mis vastab ülemisele süütamispiirile.

Sellest temperatuurist (ÜST) kõrgemal oleva vedeliku küllastatud aurude segu õhuga kinnises mahu(t)is süttida ei saa. Kui selliseid küllastatud aurude poolest rikkaid segusid süüdata mahutist väljumisel, siis nad võivad põleda difusiooneses piirkonnas. Tabelis 7.4 on toodud mitmete vedelike süttimistemperatuuride piirid. Tabelis on toodud temperatuurivahemik, kus vedelik moodustab süttimisvõimelise küllastatud aurude segu õhuga.

Tabel 7.4 Põlevvedelike omadusi

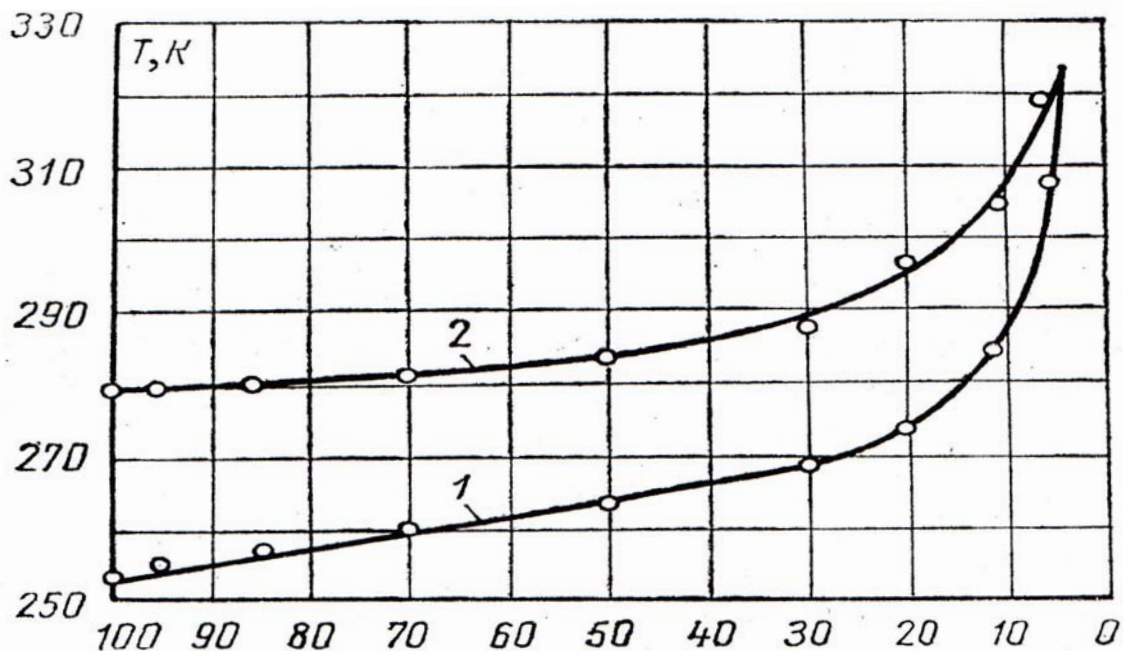
| Vedelik | Tihedus, kg/m ³ | Isesüttimis- temperatuur K / °C | Süttimistempera- tuuri piirid, K / °C | | Süttimiskontsent- ratsiooni piirid, % | |
|----------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---|-----------|---|------|
| | | | AST | ÜST | AL | ÜL |
| Aniliin | 1022 | 835 / 562 | 343 / 70 | 363 / 90 | 1,3 | 4,2 |
| Etanool | 780 | 458 / 185 | 235 / 38 | - | 4,0 | 55,0 |
| Atseton | 790 | 738 / 465 | 253 / -20 | 279 / 6 | 2,2 | 13,0 |
| | | | | | | |
| Bensiin A-74 | 730 | 573 / 300 | 237 / -36 | 266 / -7 | 0,79 | 5,16 |
| Aviobensiin B-100 | 728 | 747 / 474 | 239 / -34 | 269 / -4 | 0,98 | 5,48 |
| Benseen | | | | | | |
| Bensool | 879 | 813 / 540 | 259 / -14 | 283 / 10 | 1,4 | 7,1 |
| Heksaan | 659 | 520 / 247 | 247 / -26 | 277 / 4 | 1,3 | 7,5 |
| Glütseriin | 1260 | 673 / 400 | 431 / 158 | 513 / 240 | - | - |
| Diislikütus | 830 | 513 / 240 | 342 / 69 | 392 / 119 | - | - |
| Petroleum(valgustus) | 810 | 536 / 263 | 318 / 45 | 359 / 86 | 1,4 | 7,5 |
| Petroleum(traktor) | 819 | 533 / 260 | 316 / ~43 | 353 / 80 | 1,4 | 7,5 |
| | | | | | | |
| Jääädikhape | 1049 | 727 / 454 | 808 / 535 | 349 / 76 | 3,3 | 22,0 |
| Ligroiin | 769 | 653 / 380 | 275 / 2 | 307 / 34 | 1,4 | 6,0 |
| Masuut (laeva) | 929 | 663 / 390 | 379 / 106 | 406 / 133 | - | - |
| | | | | | | |
| Mineraalõli | | | | | | |
| avioõli | 901 | 653 / 380 | 501 / 228 | 527 / 254 | - | - |
| traktoriõli | 930 | 613 / 340 | 424 / 151 | 471 / 198 | | |
| vaseliinõli | 875 | 563 / 290 | 397 / 124 | 463 / 190 | - | - |
| trafoõli | 877 | 573 / 300 | 395 / 122 | 436 / 163 | - | - |

Süttimistemperatuuri piirid, samuti süttimiskontsentratsiooni piirid ei ole püsivad suurused ning olevad süüteallika võimsusest, rõhust ja mittepõlevate aurude ning gaaside olemasolust (lisandist).

Vedelike küllastatud aurude ja õhu segu süttimispiiride vahendusel saame hõlpsasti vedeliku temperatuuri abil (ilma spetsiaalsete seadmeteta) hinnata vedeliku antud momendi tuleohtlikkust. See on vajalik tuletõrje tehnilistes uuringutes.

Aurude ja õhu segu temperatuuri piire määratakse katselaboratooriumides vastavatel standardiseeritud seadmetel.

Süttimise temperatuuri piirid on määratud peale individuaalsete aiete ka segudel. Joonisel 7.4 on esitatud süttimistemperatuuripiiride muutumine olenevalt atseton-vee segu koostisest.



Joonis 7.4 Atsetoni vesilahuste süttimistemperatuuripiirid. 1-lahuse alumine temperatuuripiir; 2-lahuse ülemine temperatuuripiir.

Nagu jooniselt nähtub, sellise segu süttimisala laieneb põlevkomponendi (atsetoni) sisalduse suures ja kitseneb mittepõleva komponenti (vee) sisalduse suurenedes.

7.5. Vedelike difuusne põlemine.

Kui vedeliku temperatuur on võrdne või üle süttimistemperatuuri, siis on põlemise teke võimalik. Kõigepealt moodustub vedeliku kohal väike leek, mis kiiresti suureneb kõrgusesse ning saavutab lühikese aja jooksul maksimaalse suuruse. See tähendab, et põlemistsooni ja vedeliku pinna vahel saavutatakse teatud soojus- ja massivahetus. Soojuse ülekande põlemistsoonist vedeliku pinnale teostub kiirgusena ja soojusülekanadena mahuti seina vahendusel. Konvektiivne voog puudub, kuna leegist väljuvate aurude/gaaside voog on suunatud üles, st. vähem kuumutatud pinnalt rohkem kuumutatud pinnale. Soojushulk, mis antakse põlemistsoonist vedelikule pole püsiv suurus ja oleneb leegi temperatuurist, leegi läbipaistvusest, tema kujust jms.

Vedelik saab osa soojusest mahuti seinalt. See võib olla küllaltki märkimisväärne, kui vedeliku tase mahutis on alanenud, samuti siis kui leegid puutuvad kokku mahuti sisepinnaga.

Vedeliku poolt vastu võetav soojushulk läheb suuremalt jaolt aurustumisele ja kuumenemisele, teatud osa soojusest kaotatakse ka ümbritsevale keskkonnale.

$$Q = q_1 + q_2 + q_3,$$

kus Q – vedeliku poolt saadav soojushulk leegilt, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

q_1 – vedeliku soojuskadu ümbruskonda, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

q_2 – vedeliku aurustumisele kuluv soojushulk, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

q_3 – vedeliku kuumutamisele kuluv soojushulk, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

Kui mahuti diameeter on küllalt suur, siis võib q_1 võrreldes q_2 ja q_3 –ga arvestamata jätta:

$$Q = q_2 + q_3 = r \cdot l \cdot \rho + c_p \cdot \rho(T - T_0) \cdot u;$$

kus r – vedeliku aurustumissoojus, kJ/kg;

c_p – vedeliku soojusmahtuvus, kJ/(kg • K);

ρ – vedeliku tihedus, kg/m³;

T – vedeliku pinna temperatuur, K;

T_0 – vedeliku algtemperatuur, K

u – kuumutatud vedelikukihi kasvamise kiirus, m/s;

l – vedeliku ärapõlemise lineaarkiirus, m/s.

Kui põleb individuaalne vedelik, siis tema aurufaasi koostis ei esine vedeliku koostisest. Kui põleb aga vedelike segu, siis tema pinnakihi toimub fraktsioneeriv destillatsioon (rektifikatsioon) ning aurufaasi koostis esineb vedeliku koostisest.

Sellised vedelikud on nafta ja tema saadused. Nende põlemisel toimub suuremalt osalt kergemaltkeevate fraktsioonide aurustumine, mistõttu vedelfaasi koostis muutub ning sellega seoses ka aurude rõhk, tihedus, viskoossus jt. omadused.

Tabelis 7.5 on toodud ühe Kesk-Aasia leiukoha (Karatšuh) nafta koosseisu muutused pinnakihi tema põlemisel mahutis diameetriga 1,4 m.

Tabel 7.5 Nafta omaduste muutused põlemisprotsessil.

| Füüsikalised-keemilised omadused | Lähte proov | Proovid peale 1-4 tunnist põlemist | | | |
|--|-------------|------------------------------------|---------|---------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Tihedus 273K/25°C juures, kg/m ³ | 906,9 | 925,7 | 933,1 | 946,1 | 954,9 |
| Kinemaatiline viskoossus 373 K/100°C juures, m ² /s | 6,9 | 16,0 | 21,5 | 40,8 | 44,3 |
| Leektäpp, K (Brenneke meetodil), K/°C | 375/102 | 411/138 | 415/142 | 435/162 | 438/165 |
| Vaigu sisaldus, % | 14,31 | 20,13 | 22,25 | 27,4 | 28,67 |
| Niiskuse sisaldus, % | 0,65 | 0,25 | 0,35 | 0,3 | 0,1 |
| Keemise algus K/°C | 448/ | 491/ | - | 514/ | 536/ |

Tabelist näeme, et kergelt keeva fraktsiooni ärapõlemise tagajärjel järelejääva vedeliku tihedus suureneb. Suureneb ka viskoossus, muutub leektäpp, vaigusisaldus ja keemistemperatuur. Ainult niiskus väheneb põlemisprotsessil. Nende omaduste muutuste intensiivsus on erinevate mahtude diameetrite korral erinev.

Suuremate diameetrite korral nende muutuste intensiivsus aeglustub suureneva konvektiivsuse ja vedelikukihi paksuse arvel. Naftasaaduste pinnakihi toimuva fraktsioonilise koosseisu muutus põhjustab kuumutatud kihi nn homotermilise kihi paksuse suurenemise.

Kergesti süttivate või põlevvedelike segude põlemisel (nt. etanool-propanooli segu, etanooli-isoamüülalkoholi segu, petroleumi-solaarõli segu jt.) rikastub vedelfaas nende komponentide osas, mis on vähemuses aurufaasis.

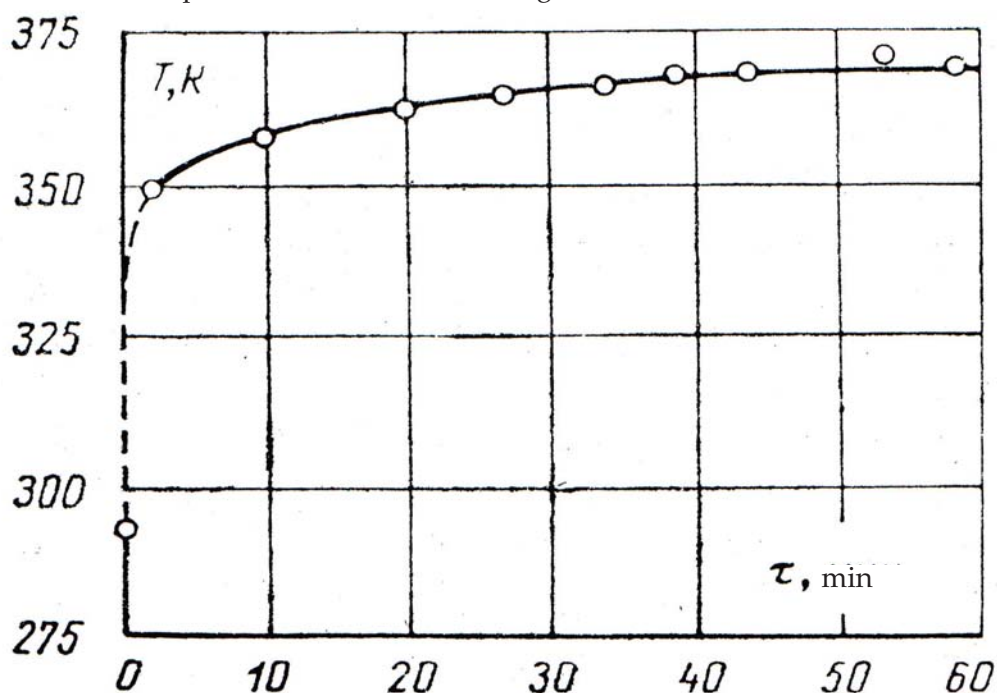
Segude põlemise kohta võib järeltada:

Kahekomponentse segu põlemisel rikastub vedelfaas selle komponendiga, mille lisamine vedelikule alandab auru rõhku selle kohal (või tõstab keemistemperatuuri). Selline seaduspärasus kehtib ka mitmekomponentse segu puhul.

Kergestisüttivate ning mõnede põlevvedelike ja vee segude põlemisel fraktsioneeriva destillatsiooni tulemusena vee sisaldus (%) vedelfaasis kogu aeg suureneb, see viib põlevsegu tiheduse suurenemisele. See nähtus on iseloomulik segudele, kus põleva komponendi keemistemperatuur on madalam vee keemistemperatuurist (metanool, etanool dietüüleeter, atseton jt.). Selliste vedelike pikaaegsel põlemisel saabub hetk, mil põlemine katkeb, kuigi kogu segu maht pole lõpuni põlenud.

Selliste segude põlemine toimub teisiti, kus põlevaine keemistemperatuur on kõrgem vee keemistemperatuuris. Siinjuures vee sisaldus (%) vedelfaasis ei suurene, vaid väheneb. Seetõttu põleb selline segu lõpuni. Nii põleb näiteks äädikhappe ja vee segu.

Naftasaaduste põlemisel nende keemistemperatuur pidevalt tõuseb (vt. eelnev tabel) fraktsioneeriva destillatsiooni tõttu, seetõttu tõuseb ka pinnakihi temperatuur. Joonisel 7.5 on näidatud pinnakihi temperatuuri muutust bensiini põlemisel mahutis diameetriga 0,08 m.



Joonis 7.5 Põleva bensiini pinnakihi temperatuuri muutus.

Jooniselt nähtub, et bensiini pinnakihi temperatuur peale põlemise algust järsult suureneb kuni keemise algtemperatuurini, seejärel temperatuuri tõus aeglustub.

Edasine temperatuuri tõus oleneb segu koostise muutumisest. Selline temperatuuri muutus on iseloomulik kõikidele naftasaadustele.

Uurimised on näidanud järgmist:

| Põlevaine | Põlevaine pinna temperatuur põlemisel, K/°C |
|---------------------|---|
| Bensiin | 363 – 383 / 90 -110 |
| Traktoripetrooleum | 443 – 473 / 170 - 210 |
| Valgustuspetrooleum | 473 – 493 / 200 - 220 |
| Diislikütus | 503 – 513 / 230 - 240 |
| Solaaröli | 553 – 613 / 280 - 340 |
| Trafoöli | 563 – 613 / 290 - 340 |
| Masuut | 473 – 613 / 200 -340 |
| Toornafta | 403 – 623 / 130 - 340 |

7.6 Vedelike põlemiskiirus

Erinevused vedelike omadustes ja põlemistsoonist antava soojuse hulkades tingivad nende erineva (ära)põlemiskiiruse. Vedeliku põlemiskiiruse all mõeldakse tema kogust, mis põleb ära ajaühikus.

Eristatakse massi- ja joonpõlemiskiirust.

Massipõlemiskiirus näitab vedeliku massi (kg), mis põleb ära ajaühikus (s) põlevvedeliku pinnaühiku (m^2) kohta.

Joonkiirus näitab põlevvedeliku kihi paksust (m), mis põleb ära ajaühikus (s).

Põlemiskiirus pole jääv suurus, ta muutub olenevalt tema algtemperatuurist, mahuti diameetrist, vedeliku tasemest mahutis, temas sisalduvatest mittepõlevatest lisanditest, tuule kiirusest ja teistest teguritest.

Vedeliku põlemiskiiruse olenevus tema algtemperatuurist

Katsed näitavad, et algtemperatuuri muutudes vedeliku põlemiskiirus kasvab. Tabelis 7.6 on toodud toluene ja benseeni põlemiskiirused erinevatel temperatuuridel. Põlemiskatsetel kasutati kvartsnõud diameetriga 0,062 m.

Tabelist nähtub, et mida kõrgem on algtemperatuur, seda suurem on põlemiskiirus. (keemilise reaktsiooni kiirus sõltub temperatuurist).

Tabel 7.6 Vedelike põlemiskiirus olenevalt tema temperatuurist.

| Aine | Põlemiskiirus ($l \cdot 10^5$, m/s) temperatuuril K/°C | | | | | |
|---------|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| Benseen | T | 283 / 10 | 313 / 40 | 330 / 57 | 333 / 60 | 343 / 70 |
| | l | 5,25 | 5,74 | 6,16 | 6,48 | 6,84 |
| Tolueen | T | 290 / 17 | 327 / 54 | 355 / 82 | 371 / 98 | - |
| | l | 4,47 | 5,54 | 6,15 | 6,69 | - |

Märkus : l on laminaarse põlemise kiirus.

Vedeliku põlemiskiiruse vähenemist saab tõenäoliselt seletada sellega, et põleti diameetri suurenedes (kuni 0,1 m) väheneb leegist tulenev suhteline soojushulk kas soojusjuhtivuse teel või põleti seina kaudu. Põleti diameetril üle 0,1 m suureneb vedeliku põlemiskiirus ning alates diameetrist 1,3 m ja enam vedeliku põlemiskiirus peaaegu ei muutu. Põleti diameetril üle 0,1 m hakkab leegi ülaosa oma kuju muutma, pulsseerima ning jagunema erinevateks osamahtudeks. Sellega kaasneb soojuse ülekande suurenemine põlemistsoonist vedelikult ning järelkult suureneb ka põlemiskiirus.

Kui aurude voog muutub täielikult turbulentseks (diameetril $d=1$ ja enam), siis vedeliku pinnaühikule antav soojushulk mahuti diameetri suurenemisel, muutub väga vähe, seepärast ka põlemiskiirus suureneb tähtsusetult. Seda on väga vajalik teada, sest naftasaadusi hoitakse enamasti üle 2 m diameetriga mahutites.

Põlemiskiiruse olenevus vedeliku osa asetusest mahuti telje suhtes

Vedeliku põlemiskiirus on tema vaba pinna erinevatel pinnaosadel erinev. Tabelis 7.7 on esitatud katseandmed vedeliku vaba pinna erinevates osades. Katsed viidi läbi kahes mahutis, diameetritega $d_1=0,3$ m ja $d_2=0,8$ m. Igale mahutile olid paigaldatud koaksiaalsed silindrilised vaheseinad, mis jagasid vedeliku pinna neljaks võrdseks osaks (ringid). Omavahelist ühendust nende vahel ei olnud. Põlemisprotsessil hoiti vedelike nivoosid ühel ja samal kõrgusel.

Tabel 7.7 Põlemiskiiruse katseandmed.

| Põlevvedelik | Mahuti diameeter, m | Põlemiskiirus ($1 \cdot 10^5$, m/s) eriosades | | | |
|--------------------|---------------------|---|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Benseen | 0,3 | 6,0 | 5,83 | 5,34 | 7,34 |
| Bensiin | 0,3 | 7,3 | 6,5 | 5,84 | 7,16 |
| Traktoripetroleum | 0,3 | 4,34 | 3,66 | 3,16 | 3,32 |
| Valgustuspetroleum | 0,8 | 4,66 | 3,84 | 4,16 | 4,5 |
| Diislikütus | 0,8 | 6,35 | 3,84 | 4,5 | 4,66 |

Mahutis ($d=0,3$ m) on suurim kiirus 4-ndas osas (välimine). Siin avaldab suurimat mõju soojuse ülekanne vedelikule läbi mahuti seina. Mahutis ($d=0,8$ m) on suurim põlemiskiirus mitte seinäärises osas vaid keskel (1.osa). Erinevus põlemiskiiruses näitab, et eri osad saavad põlemisel erinevad soojushulgad põlemist.

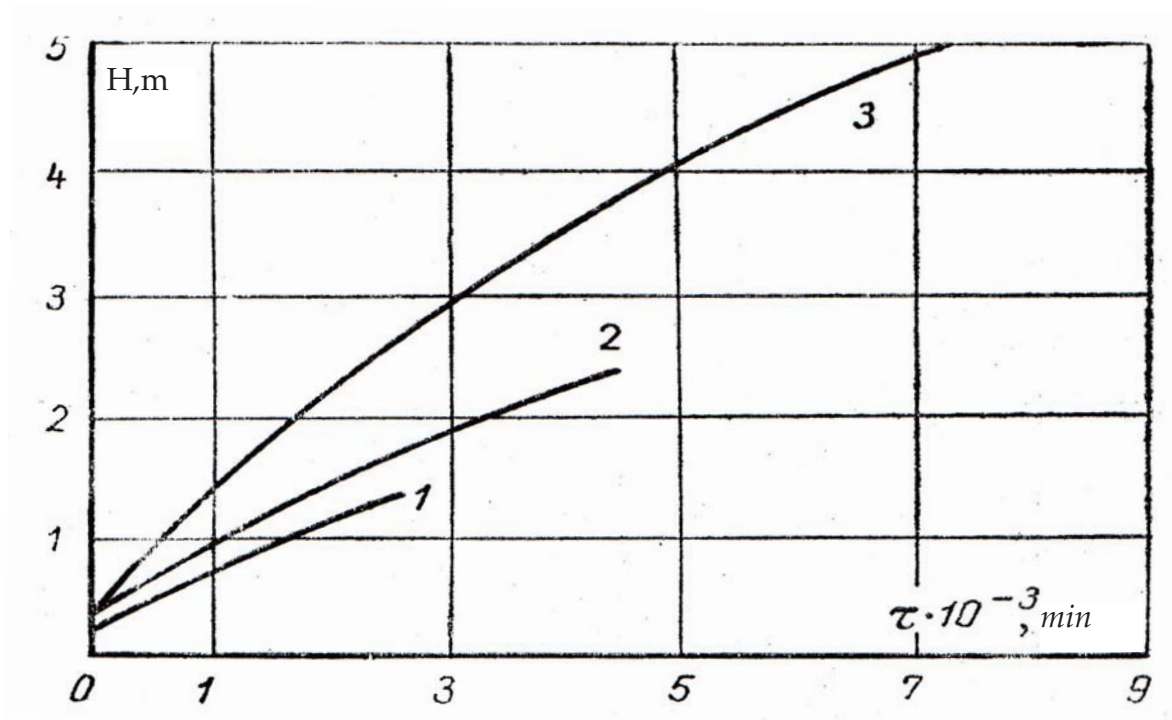
Põlemiskiiruse olenevus vedeliku tasemest mahutis

Vedeliku põlemiskiirus oleneb tema tasemest (nivoost) mahutis või põletis. Teada on, et vedeliku põlemiskiirus oleneb soojusallika (leegi) intensiivsusest, energiast, mis antakse vedelikule. Soojusvoo suurus oleneb leegi asetusest vedeliku pinna suhtes. Leegi ja vedeliku kauguse suurenedes kasvavad soojuskaod läbi mahuti seiniosa, mis vedelikuga kokku ei puutu, väheneb vedeliku pinnale antav soojushulk ning vastavalt sellele ka aurude voog põlemistsoonis, st vedeliku põlemiskiirus väheneb.

Suurte diameetritega mahutites vedeliku nivoo vähenemine mõjutab vähe põlemiskiirust, kuna leek võib laskuda mahutisse ja leegi ning vedeliku pinna vaheline kaugus siinjuures muutub väga vähe. Väikese diameetriga mahutites mõjutab vedeliku nivoo laskumine tunduvalt rohkem põlemiskiirust, seda vähendades, kuna siin leek ei saa laskuda mahutisse.

Väikese diameetriga mahutite teatud vedeliku nivoo juures kasvab leegi ja vedeliku pinna vahekaugus sedavõrd, et temperatuur langeb järsult ning põlemine lakkab.

Joonisel 7.7 on esitatud katseandmed diislikütuse põlemisel erineva diameetriga mahutites ($d=3,07$; 5 ; $9,5$ m). Abstsissiteljele on kantud naftasaaduste põlemise lähteage ja ordinaatteljele – vedeliku nivoo langus põlemisprotsessis.



Joonis 7.7 Põleva diislikütuse nivoo languse muutus ajas:

1- $d=3,07 \text{ m}$ (isekustumine algab põlemiskiirusel $l = 4,17 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ ja nivoo langusel $H = 1,8 \text{ m}$); 2- $d=5 \text{ m}$ (isekustumine algab põlemiskiirusel $l = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ ja $H = 3 \text{ m}$); 3- $d = 9,5 \text{ m}$ (isekustumine algab $l = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ ja $H = 5,8 \text{ m}$).

Aja möödudes põleva diislikütuse nivoo alaneb, seejuures väheneb ka naftasaaduse põlemiskiirus ja teatud sügavusel põlemine lakkab. Siinkirjeldatud katsetel laskus leek mahutisse ning põlemine toimus praktiliselt mahuti sees. Teatud nivoo piirväärtusel (igal mahutil oma!) naftasaaduse põlemine lakkas.

Tuleb märkida, et vedelike põlemisel suure diameetriga mahutites on piirnivoo (piirsügavus) väga suur ning reaalses olukorras põlemine ei lakka. Näiteks 5 m diameetriga mahutil on see piirsügavus 11 m, 10 m diameetriga mahutil – 34,5 m.

Vedelike põlemine mahutites toimub kolmel režiimil.

Üks režiim on laminaarne, kus leek ei lasku mahuti sisse mahuti diameetril alla 0,01 m.

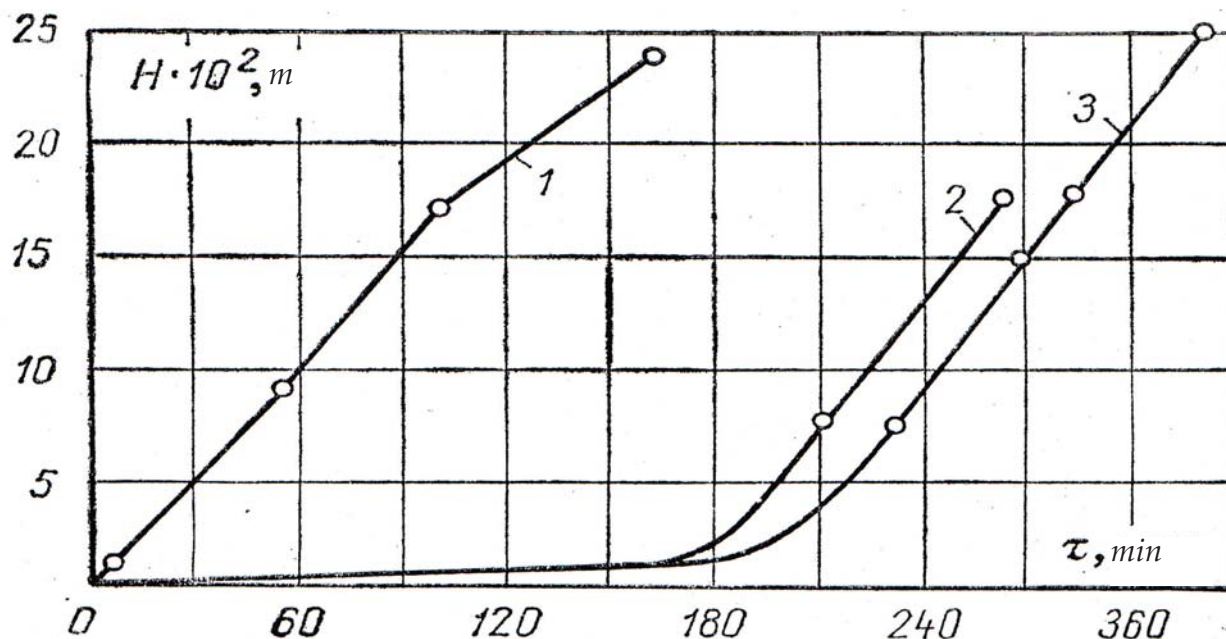
Teine režiim vastab laminaarsele ja ülemineku režiimile. Leek laskub mahutisse. Seda täheldatakse diameetritel vahemikus 0,01 m kuni 0,08 m..

Kolmas režiim on turbulentne – see esineb mahutitel diameetriga üle 0,08 m.

Põlemiskiiruse olenevus kütuse / vedeliku niiskusesisaldusest

Põlemise iseloomule ja kiirusele avaldab mõju vedeliku/ kütuse niiskusesisaldus.

Graafikul (joonis 7.8) on näidatud erineva niiskusesisaldusega masuutide nivoo muutus (põlemiskiiruse muutus) nende põlemisel mahutis diameetriga 0,8 m.

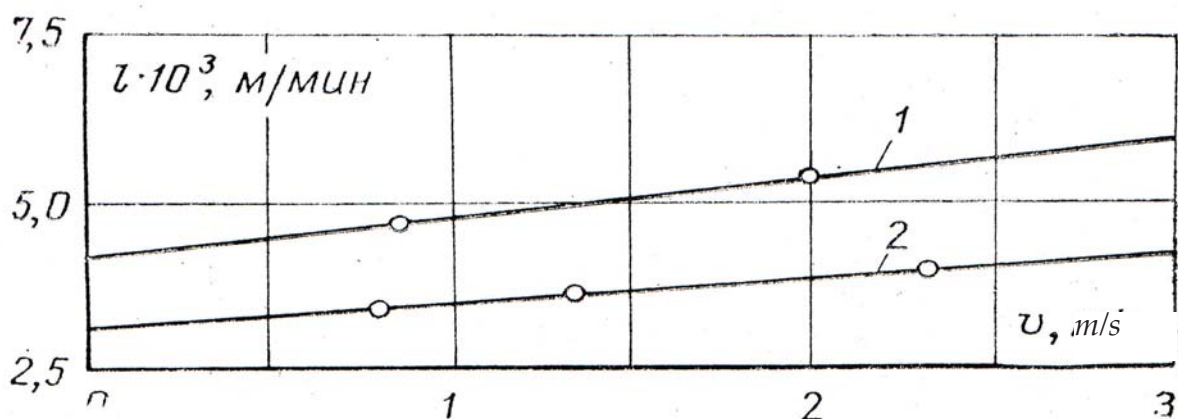


Joonis 7.8 Erineva niiskusesisaldusega masuutide nivoo muutumine põlemisel sõltuvalt põlemise ajast järgmistel niiskusesisaldustel: 1 – 0,1%; 2 – 0,4%; 3 – 0,65%.

Graafikult näeme, et 0,1% niiskusesisaldusega masuudil on peaaegu püsiv nivoolanguse kiirus, 0,4-0,65% niiskusesisaldusega masuutide põlemise esimese 3 tunni jooksul oli ka suhteliselt väike nivoolanguse kiirus, ent seejärel kiirus järsult kasvas. Sellist põlemiskiiruse muutumise iseloomu täheldatakse ka niiskustsisaldavate toornaftade puhul. Toodud andmetest võime teha esmalähenduse järelduse, et niiskete naftasaaduste põlemisel kulub märkimisväärne kogus soojust vee aurustumisele. Peale niiskuse eraldumist kasvab naftasaaduste põlemiskiirus märgatavalt.

Vedeliku põlemiskiiruse olenevus tuule kiirusest

Joonisel 7.9 on toodud katseandmed naftasaaduste põlemisel mahutites olenevalt tuule kiirusest. Nendest nähtub, et bensiini ja diislikütuse põlemiskiirused suurenevad. See seletub sellega, et tuule mõjul on leegi temperatuur palju kõrgem, mis tagab põlevsegu täieliku põlemise.



Joonis 7.9 Naftasaaduste põlemiskiiruse muutumine olenevalt tuule kiirusest. 1 – bensiin; 2 – diislikütus.

Tabel 7.8 Leegi temperatuuri olenevus tuule kiirusest.

| Tuule kiirus, m/s | Tuulevaikus | 0,8 | 1,0 | 2,1 |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Leegi temperatuur, K / °C | 1393 / 1120 | 1393 / 1120 | 1453 / 1180 | 1463 / 1190 |

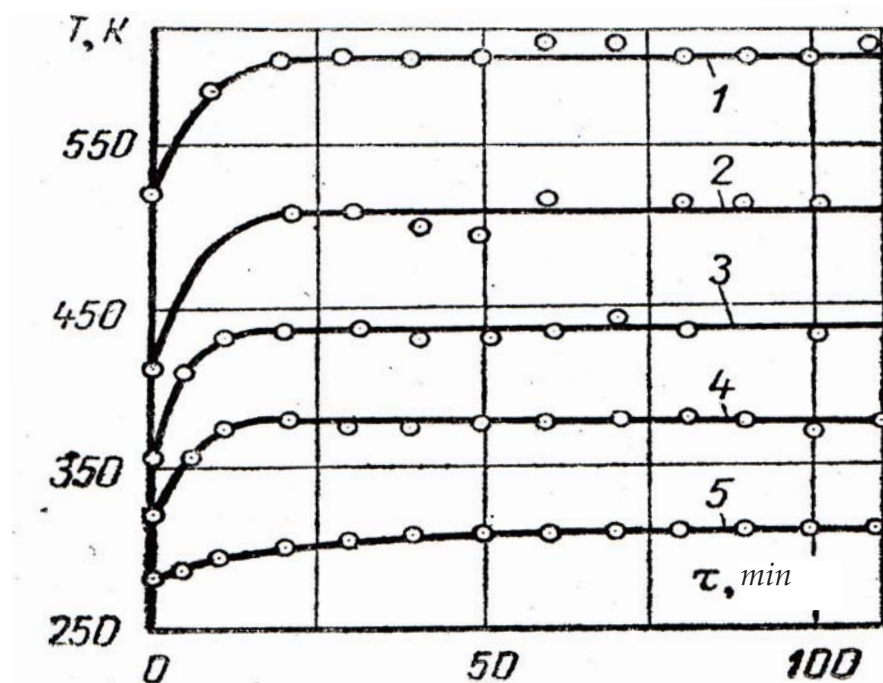
Leegi temperatuuri tõus ja tema lähedus (tuule mõjul kaldumine vedeliku pinna poole) vedeliku pinnale suurendab kiirguse toimet põleva vedeliku pinnale. Peale selle saab vedelik täiendava soojushulga leegiga otseselt kokkupuutuvalt mahuti seinalt.

Väga suure tuule kiiruse juures võib leek katkeda. Näiteks kustas traktoripetroleumi põlengu leek 3 m diameetriga mahutis tuule kiirusel 22 m/s. Selle põhjuseks oli asjaolu, et aurusegu õhuga põlemiskiirus oli väiksem tuule kiirusest.

7.7 Vedeliku kuumenemine sügavuti põlemisprotsessil

Soojus, mis antakse põlemistsoonist põlevale vedelikule põhjustab tema kuumenemise. Soojuse ülekanne vedeliku pinnalt vedeliku sügavikku võib toimuda erinevatel viisidel. Sellest olenevalt jaotub ka temperatuur vedelikus.

Joonisel 7.10 on näidatud temperatuuri muutus ajas trafoõli erinevates kihtides trafoõli põlemisel mahutis.



Joonis 7.10 Temperatuuri muutus ajas trafoõli põlemisel: 1 – pinnal; 2,3,4,5 – sügavusel $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $9 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $29 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Temperatuuri mõõdeti mahuti keskel.

Jooniselt nähtub, et temperatuur trafoõli igas kihis tõusis alguses küllalt kiiresti, kuid $12 \cdot 10^2$ s (20 min) möödudes katse algusest on temperatuuri muutus tähtsusetu. $15 \cdot 10^2$ s (25 min) pärast oli $2 \cdot 10^{-3}$ m; sügavusel temperatuur ca 628 K / 355°C, sügavusel $5 \cdot 10^{-3}$ m oli 513 K / 240°C, sügavusel $9 \cdot 10^{-3}$ m oli 383 K / 110°C ja sügavusel $29 \cdot 10^{-3}$ m oli 303 K / 30°C.

Selline temperatuurimuutuste iseloom oli katsetel petroleumiga, diislikütusega ja solaarõliga. Uurimised on näidanud, et nende naftasaaduste põlemisel toimub soojuse ülekanne vedeliku pinnalt sügavusse soojusjuhtivuse ja laminaarse konvektsiooni teel. Laminaarne konvektsioon põleva vedeliku pinnakihis tekib ainult suure diameetriga mahutite korral vedeliku temperatuuri vahe tõttu mahuti keskel ja seina ääres,

samuti tema rektifikatsiooni tulemusena pinnakihis.

Tabelis 7.9 on toodud temperatuuride jaotus põlevate naftasaaduste horisontaalsel pinnal. Temperatuuri mõõdeti erineval kaugusel x mahuti teljest mahuti raadiuse R juures.

Tabel 7.9 Põlevate naftasaaduste horisontaalpinna temperatuurid, $K^{\circ}C$.

| Naftasaadus | 0 | x/R 0,28 | 0,60 | 0,91 | 1,0 |
|--------------------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| <u>Õlid:</u> | | | | | |
| trafo | 439 / 166 | - | 444 / 171 | 490 / 217 | 533 / 260 |
| solaar | - | 461 / 188 | 461 / 188 | - | 543 / 270 |
| <u>Petroleumid</u> | | | | | |
| traktori | 381 / 108 | 396 / 123 | 406 / 133 | 416 / 143 | 441 / 168 |
| valgustus | 384 / 111 | 386 / 113 | - | 394 / 121 | 441 / 168 |

Põleva vedeliku temperatuur sein ääres on kõrgem kui mahuti keskel. See seletub täiendava soojushulga saamisega kuumalt mahuti seinalt.

Soojuse ülekanne vedeliku pinnalt soojusjuhtivuse teel põhjustab vedeliku kuumenemise mitte eriti sügaval pinnakihist (0,02-0,05 m). Kuumutatud kihi temperatuur langeb kiiresti kauguse suurenemisel pinnast. Kuumutatud kihi suurus jääb püsivaks ega muutu vastavuses vedeliku ärapõlemisega. Sellist temperatuurijaotust põlevas vedelikus nimetatakse edaspidi esimest tüüpi jaotuseks. Seda temperatuuri jaotust vertikaali suunas saab väljedada suhtega:

$$T = T_0 + (T_{\text{pind}} - T_{\text{alg}}) \cdot e^{-KZ},$$

kus T – vedeliku temperatuur kaugusel Z vedeliku pinnast, m ;

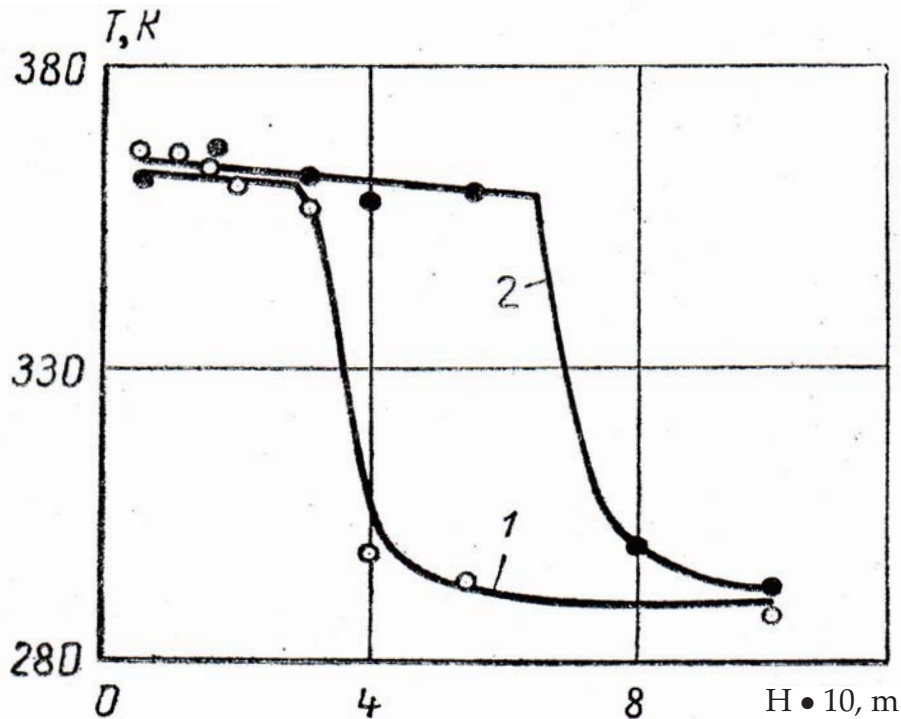
T_0 - vedeliku algtemperatuur, K;

T_{pind} - temperatuur vedeliku pinnal, K ;

K – tegur, mis iseloomustab temperatuuri muutumise kiirust, m^{-1} ;

Bensiini ja nafta põlemine suure diameetriga mahutites erineb oluliselt eelpoolkirjeldatust. Siin tekib kuum kiht (homotermiline kiht), mille paksus ajas monotoonselt kasvab. Temperatuur selles kihis on kõikjal püsivalt ühesugune ning lähedane vedeliku pinnatemperatuurile. Seepärast kihti nimetataksegi homotermiliseks. Tema all vedeliku temperatuur langeb kiiresti peaaegu algtemperatuurini.

Joonisel 7.11 on toodud temperatuuri jaotus bensiini kihtides erinevatel ajahetkedel. Näha on, et bensiin põledes lahutub nagu kaheks kihiks - ülemiseks ja alumiseks. Ülemises on temperatuur ühesugune peaaegu kõikides punktides. Selle kihi paksus aja jooksul suureneb. Alumises kihis temperatuur kahe kihi piirilt langeb vedeliku algtemperatuurini.



Joonis 7.11 Temperatuuri muutus ajas põleva bensiini alumises ja ülemises kihis: 1 - $12 \cdot 10^2$ s (20 min) peale põlemise algust; 2 - $24 \cdot 10^2$ s (40 min) peale põlemise algust.

Temperatuuri sellist jaotust põlevas bensiinis (homotermilises kihi esinemisel) nimetatakse teist tüüpi jaotuseks. Homotermilise kihi paksuse muutumist ajas saab väljendada sellise suhtega:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{piir}} (1 - e^{-\mu \cdot \tau}),$$

kus ε – kuumutatud homotermilise kihi paksus, m;

$\varepsilon_{\text{piir}}$ – kuumutatud kihi piirpaksus, m;

τ – aeg kihi moodustumise algusest, s;

μ – tegur, s⁻¹.

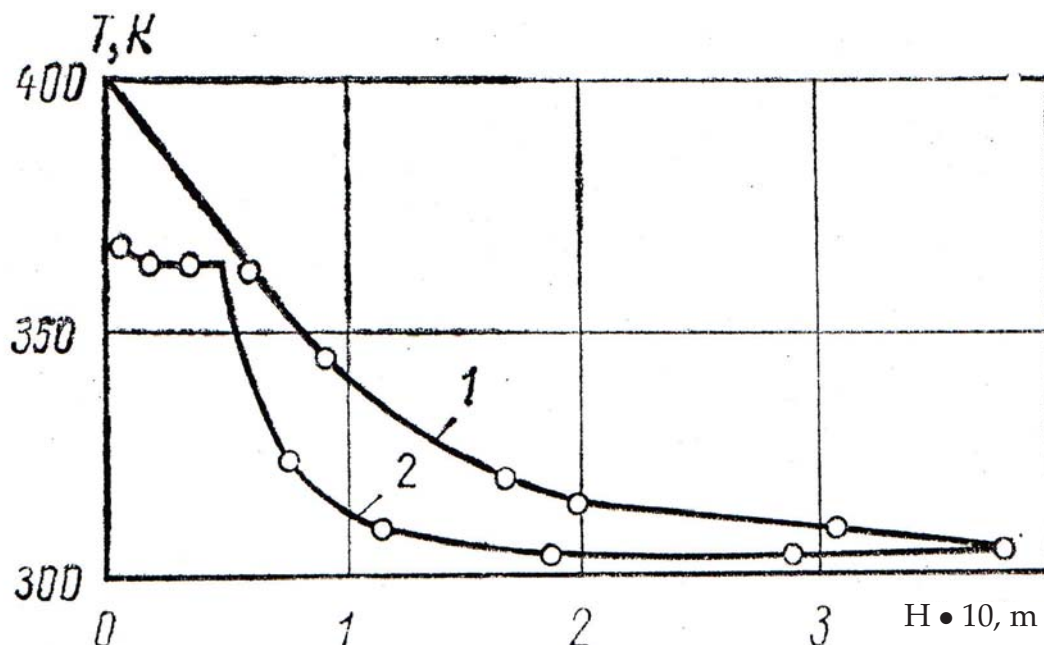
Ülemise kuumutatud kihi paksuse muutumise algkiirus u_0 , kihi piirpaksus $\varepsilon_{\text{piir}}$ ja tegur μ on omavahel seotud järgmiselt:

$$u_0 = \mu \cdot \varepsilon_{\text{piir}}.$$

Analoogiliselt bensiinile kuumenevad niiske toornafta, õlid ja masuudid. Selline iseloom on seotud tugevate konvektiivsete liikumistega endes vedelikes, eriti põlemisel suure diameetriga mahutites.

Uurimised on näidanud, et konveksiooni tekkimine kuumas vedelikus on tihedalt seotud mahuti seina kuumenemisega vedelike põlemisel suure diameetriga mahutites.

Joonisel 7.12 on näidatud bensiini ja seina temperatuuri muutused. Kõrgem seina temperatuur võrreldes vedeliku keemistemperatuuriga kutsub esile vedeliku keemise mahuti seina juures. Bensiini temperatuurikiiretõus põlemisprotsessis on põhjustatud kõrgemast seina temperatuurist võrreldes bensiini keemistemperatuuriga. Bensiini keemisel seina juures tekkivad aurumullid tõusevad üles. See soodustab bensiini segunemist ja tema kiiremat kuumenemist.



Joonis 7.12 Temperatuuri muutus põlevas esiinis ja mahutiseia ääres: 1 – mahuti sein; 2 – vedelik.

Selle järelduse tõestasid katsed besiini põlemisel ühes ja samas mahutis, ühel korral jahutati mahuti seina, teisel korral mitte. Katsed viidi läbi 2,64 m diameetriga mahutis.

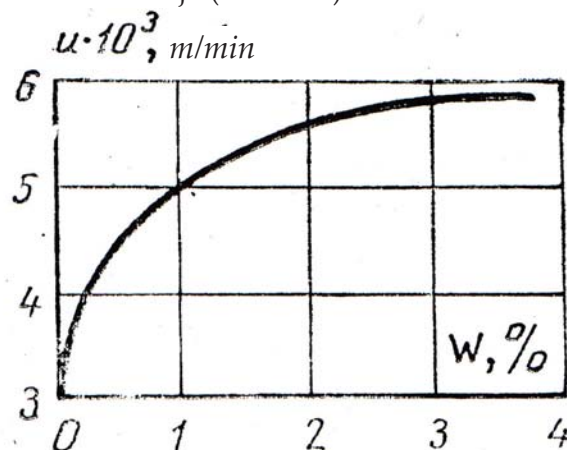
Bensiini põlemisel ilma mahuti seina jahutamata oli seina temperatuur kõrgem bensiini keemistemperatuurist, mistõttu toimus intensiivne segamine ning bensiini kuumenemine sügavusse.

Mahuti seina jahutamisel oli seina temperatuur väiksem besiini keemistemperatuurist, samuti madalam ka tema pinnakihi temperatuurist. Segunemist ei toimunud ja kuumenemine sügavusse toimus ainult soojusjuhtivuse kaudu. Sellega seletub esimest tüüpi temperatuuri jaotus petroleumi, trafoõli ja solaarõli, diislikütuse ja teiste kõrge keemistemperatuuriga vedelike põlemisel. Nende põlemisel mahuti seina temperatuur enamikel juhtudel ei ületanud keemistemperatuuri. Kui aga mingil põhjusel seina temperatuur ületab mahutis oleva vedeliku keemistemperatuuri, siis hakkab vedelik seina juures keema ja intensiivne segamine moodustab vedelikus homotermilise kihi.

Järelikult toimub suure paksusega kuumutatud kihi moodustumine teatud tingimustel kõikidel naftasaadustel, samuti ka individuaalsetel vedelikel.

Niisked kõrge keemistemperatuuriga naftasaadused (toornafta, masuut) kuumenevad sarnaselt bensiiniga, millel on tunduvalt madalam keemistemperatuur. See seletub sellega, et neis olev vedelik aurustub 373 K/100°C juures. Veeauru mullid, mis tekivad mahuti seina juures tõusevad ülespoole, sellega segades vedelikku ja soodustades vedeliku kiiret kuumenemist sügavuti.

Joonisel 7.13 on näidatud niiskuse mõju (toornafta) kuumenemiskiirusele tema põlemisprotsessis.



Joonis 7.13 Nafta kuumenemiskiiruse muutumine sõltuvalt niiskusesisaldusest.

Niiskusesisalduse suurenedes suureneb vedeliku (nafta) kuumenemiskiirus, tema pinnatemperatuur aga langeb. Katseandmed näitavad, et mõnede vedelike kuumutatud kihi paksuse suurenemisega muutub nende põlemisel temperatuuri jaotuse iseloom. Katsed näitasid, et kuni 0,1% niiskusesisaldusega masuudi põlemisel on temperatuuri jaotus vertikaal suunas sügavuti esimest tüüpi, niiskusesisalduse 0,5 % puhul aga teist tüüpi.

Vedeliku kuumenemise kiirus tema vabal põlemisel muutub olenevalt mahuti läbimõõdust.

Tabelis 7.10 on toodud vedelike põlemiskiirused erineva diameetriga mahutites.

Tabel 7.10 Vedelike põlemiskiirus erineva diameetriga mahutites.

| Vedelik | Mahuti diameeter, m | Põlemise kiirus ($u \cdot 10^4$), m/s |
|---------------|---------------------|---|
| Autobensiin | 1,3 | 2 - 1,83 |
| Autobensiin | 2,6 | 2,66 - 3,17 |
| Toornafta - 1 | 1,3 | 0,784 - 0,9 |
| Toornafta - 1 | 2,6 | 1,67 |
| Toornafta - 2 | 0,8 | 0,52 |
| Toornafta - 2 | 1,4 | 0,535 |
| Toornafta - 2 | 2,6 | 1,08 |

Toornafta -1 ja toornafta-2 on erineva päritoluga leiukohtadest.

Naftasaaduste põlemiskiirusele avaldab suurt mõju tuul. Näiteks bensiini põlemisel 2,64 m diameetriga mahutis tuule kiirusel 1,3 m/s oli põlemiskiirus $1,61 \cdot 10^{-4}$ m/s, tuule kiirusel 10 m/s suurenes see kuni $2,85 \cdot 10^{-4}$ m/s.

Põlemiskiiruse suurenemise põhjustab tuulest tingitud leegi kõrgem temperatuur ja leegist tuleneva soojuskiirguse intensiivistumine vedeliku pinnale, samuti ka kuuma mahuti siseseina mõju. See tingib seina kõrgema temperatuuri vedeliku keemistemperatuuri suhtes ja sellega seoses tugevama konveksiooni ja vedeliku kuumenemise.

7.8 Naftasaaduste ülekeemine ja väljapursked põlemisprotsessil

Vedeliku sügava kihi kuumenemine põlemisel võib esile kutsuda ülekeemise või väljapurske.

Ülekeemise põhjustab naftasaadustes märkimisväärses koguses oleva vee väikeste piisakeste aurustumine ning sellest põhjustatud põleva vahu teke, mis võib mahuti seinast üle voolata, laiendades põlemist naabermahuti alale. Naftasaaduste ülekeemine esineb juhul kui nendes olev vesi on seal emulsioonina (emulgeerunud).

Katsed näitasid, et nafta ja masuut on võimelised üle keema ainult teatud niiskusesisalduse puhul; naftal – üle 3,8%, masuudil üle 0,6%.

Ülekeemine algab teatud aja möödudes põlemise algusest, siis kui naftasaadus hakkab kuumenema. Naftasaaduse kuumenemisel ja tema viskoossuse vähenedes temas sisalduv niiskus (vesi), mis asub ülakihtides laskub osaliselt allpool asuvatesse kihtidesse, moodustades kõrgeenenud niiskusesisaldusega kihi. Kui selle kihi temperatuur tõuseb kiiresti kuni 373 K/100°C-ni ja üle selle, siis vesi aurustub ning üles suunduvad aurumullid ümbritsevad naftasaaduse kilena ja väljuvad pinnale vahu kujul. Vahtu moodustub sedavõrd rohkesti, et naftasaaduse kõrge nivoo puhul (peaaegu servani!) põlev vaht voolab üle mahuti serva, soodustades lähedalolevates mahutites olevate naftasaaduste süttimist.

Põleva vedeliku väljapurske mahutist toimub naftasaaduse kihi all oleva ülekuumenenud veekihi plahvatuslikust keema hakkamisest. Väljapurske oht on naftal, mille vee (niiskuse) sisaldus on vähemalt 3,8%, masuudi puhul – kuni 0,6% niiskust.

Väljapurske vajalikeks tingimusteks on mahuti põhjas oleva veekihi olemasolu (seda nimetatakse ka vee

padjaks) ning kogu selle vee mahu kuumenemist kuni ja üle vee keemistemperatuuri.

Kõrge temperatuurini kuunenud naftakihi kokkupuude veega kuumutab viimase ülekuumenemisolekusse kui puuduvad auru tekketsentrid.

Uurimised on näidanud, et vee ülekuumenemine võib aset leida siis, kui tema kohale jääb püsima kuum naftakiht, mille paksus ei ületa teatud piiri, mis oleneb soojuse ülekandest naftakihist veekihti.

Üle 373 K/100°C kuumutatud vees tolmuosakeste, väikeste õhumullikeste jms. Olemasolul (need on aurumullide tekketsentrid!) moodustub suur hulk aurumulle kriitilisest suurema raadiusega ning algab vee massi plahvatuslik keemine ja millega kaasneb põleva vedeliku väljapurse. Selle tulemusena paiskub mahutist välja märkimisväärne kogus põlevat vedelikku – kümneid, isegi sadu tonne.

Kogu naftasaaduste täielikku väljapaiskumist (ühe väljapurskega) juhtub väga harva ning seda täheldatakse üldiselt sagedamini naftasaaduse nivoo suhteliselt madalal kõrgusel ja suurenenud viskoossuse puhul.

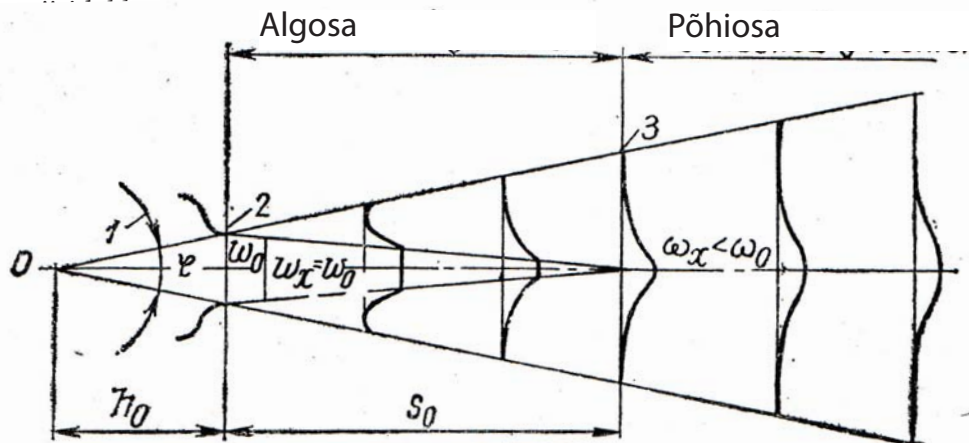
Mahutis diameetriga 0,8 m paiskus väljapurskel välja 24,5 kuni 64,5 % mahutisse valatud naftasaadusest. Väljaviske kõrgus ulatus 10^{-12} m-ni, väljapaiskunust vedelikust moodustunud loigu diameeter oli 8-10 m. Väljapurske algusaeg erinevatel naftasaadustel oli muutlik ning olenes kihi algkõrgusest – oli 2 kuni 7 tunni vahemikus.

Suure diameetriga mahutitel saabub väljapurske aeg kiiremini kui väiksema diameetriga mahutite puhul. Veepadja paksus, nagu uurimised näitasid ei avalda mõju väljapurskele.

7.9 Gaaside difuusne põlemine

Põlevgaaside hoidmine ja transport toimub rõhu all, seepärast toimub tulekahjudel gaasi põlemine gaasijoa põlemisena, mida nimetatakse ka jugaleegiks.

Tulekahjudel toimub gaasijoa leke arenenud turbulentse liikumise tingimustes. Joonisel 7.14 on näidatud vaba turbulentse joa skeem. Gaasijoa turbulentsusest tingitult erinevad gaasi mahud väljuvad joa piiridest ja annavad oma energia ümbritsevale keskkonnale. Gaasijoast väljunud gaasimahu asemele tungivad mahud ümbritsevast keskkonnast. Kuna ümbritsev keskkond on liikumatu, siis turbulentse difusiooni tulemusena toimub joa piirikohtide pidurdamine. See nähtus viib selleni, et joa kaugenedes lekke (ava) kohast haaratakse liikumisse kaasa üha suurem hulk juga ümbritsevat gaasi, mille tagajärjel juga suureneb ning kii



Joonis 7.14 Vaba turbulentse joa skeem. 1-joa poolus; 2- alg läbilõige; 3- ülemineku läbilõige; s_0 – algosa pikkus; h_0 – pooluse sügavus; ω_0 – püsivate kiiruste südamik.

Ruumiosa, kus toimub põlevgaasi segunemine ümbritseva keskkonna gaasiga, nimetatakse joa turbulentseks piirkihiks.

Selle kihi välispinnal on kiiruse pikisuunaline komponent võrdne nulliga. Turbulentse kihi sisepinnaks on joa südamiku pind, kus kiirus on püsiv ja võrdne lekkekiirusega. Joa südamiku mõõtmed (südamikku võib ka püsivate kiiruste südamikuks nimetada) gaasi väljumisavast eemaldudes kahanevad kiiresti ja teatud kaugusel hajuvad.

Seda ristlõike kohta nimetatakse ülemineku ristlõikeks. Sellest alates joa teljesuunaline kiirus pidevalt väheneb.

Seda joa osa väljumisavast kuni ülemineku ristlõikele nimetatakse joa algusosaks (S_0) ning joa osa peale sada ristlõiget joa põhiosaks.

Punkti O, kus lõikuksid joa piirikihi välispiirjooned nimetatakse joa pooluseks.

Nurka ϕ , mis moodustub joa piirkihtide välispiirjoontest nimetatakse joa avanemisenurgaks. Vabalt avaneva joa korral on see piires $15...22^\circ$.

Joa algusosa pikkus S_0 ja pooluse sügavus h_0 on empiiriliselt seotud joa väljumisava raadiusega R_0 :

$$S_0 = (0,67 R_0) / a_j \quad ; \quad h_0 = (0,29 R_0) / a_j$$

kus a_j on joa struktuuritegur, mis arvestab tema algset turbulentsi ja kiiruste sisenemisevälja ebaühtluse astet. Ühtlase välja puhul on $a_j = 0,07...0,08$.

Kiiruste profiilid joa piirikihis (vt. joonis 7.14) näitavad kiiruse sujuvat langust maksimaalsest kiirusest teljel (joa algosas südameku kiirusest) kuni nullini joa välispiiril. Joa põhiosas on kiiruse profiilid sarnased üksteisega, seetõttu on ühikuta kiirused võrdsed:

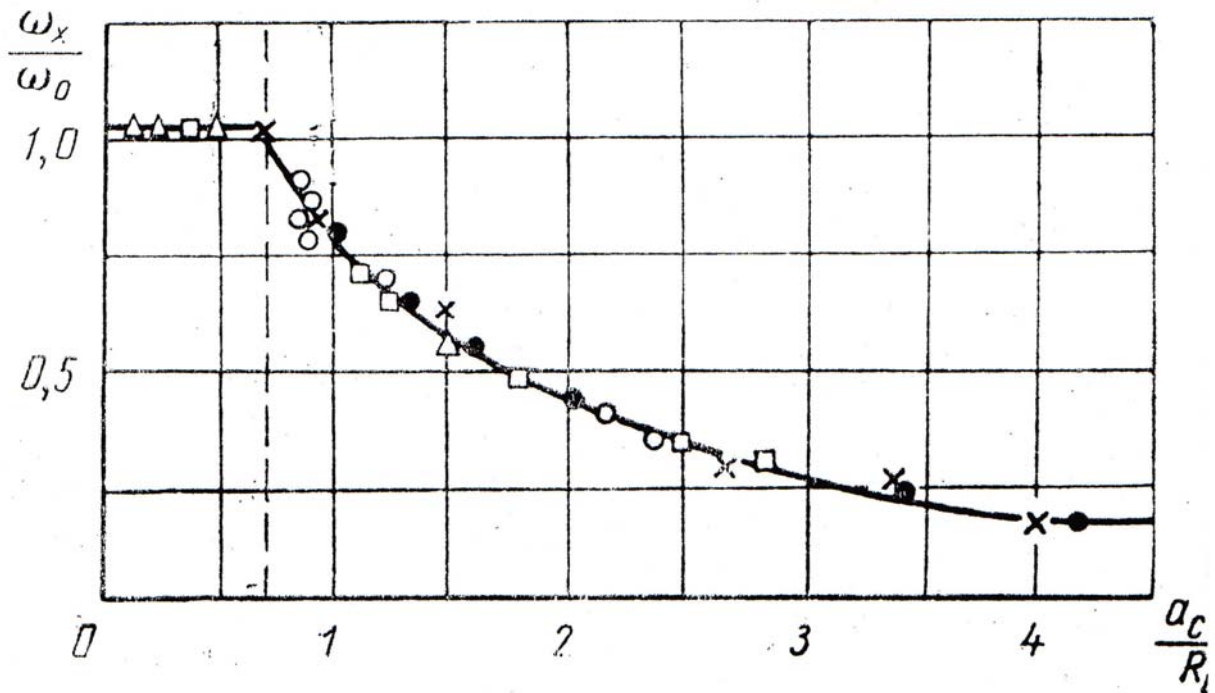
$$(\omega_1 / \omega_x') = (\omega_2 / \omega_x'')$$

Telgikiiruse ω_x muutus oleneb suudme mõõtetest ja joa algkiirusest:

$$(\omega_x / \omega_0) = f(a_x / R_0),$$

kus x – on vaadeldava lõike vahekaugus düüsi lõikni joa telge pidi, m;

Kui see muutus esitada mõõteteta koordinaatides $(\omega_x / \omega_0) - (a_x / R_0)$, siis algosas on joa kiirus muutumatu (joonis 7.15), kuna $(\omega_x / \omega_0) = 1$, põhiosas aga kiirus kustub.



Joonis 7.15 Ümmarguse joa kiiruse muutus piki telge mõõteteta koordinaatides. ω_0 – joa kiirus; R_0 – toru raadius; a_j – joa tegur, mis arvestab turbulentsust ja kiiruse sisenemisevälja mittelineaarsuse astet; x – vahemaa arvestusliku lõikeni, mõõdetuna joa poolusest.

Vaba joa tähtsaks omaduseks on erinevate kiiruse väljade lõigete ja kontsentratsioonide sarnasus. Gaasi kontsentratsioon joa lõikes, mis satub õhku muutub maksimaalsest suurusest joa teljel

(põhi osa) kuni nullini turbulentse piirikihi välispiiril. Võrdsete kontsentratsioonide hulgas

(joonis 7.16) asub pind $F_{\alpha B} = 1$, millel kontsentratsioon võrdub stöhhiomeetrilisega. See pind jagab joa sisemiseks alaks mitteküllaldase õhu hulgaga ($\alpha_0 < 1$) ja välisalaks õhu liiaga

($\alpha_0 > 1$).

Teada on, et püsiv difusioon põlemine on võimalik ainult sellel pinnal. Ent gaasi süttimisel joas ja põ-

Vaba gaasileegi kõrgust ahju - ja koksigaasidele võib arvutada järgmise empiirilise valemiga:

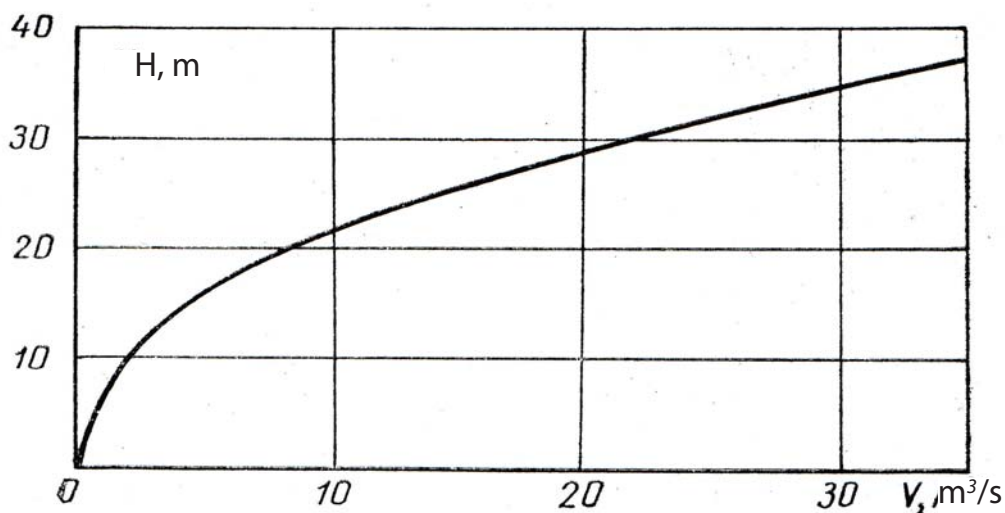
$$h/d_0 = [\omega_0 / (3,75 + 0,925 \omega_0)] (5,6 + 0,021 Q_{alg}) ,$$

kus h – leegi pikkus , m;

ω – joa kiirus , m/s;

d_0 – joa väljumisava diameeter , m ;

Joonisel 7.18 on näidatud gaasi joaleegi kõrgust olenevalt gaasi kulust. Katsetel ei moodustatud leeki mitte vahetult allikasuu kohal, vaid temast 0,4 m kaugusel gaasi kulu juures 32,4 m³/s.



Joonis 7.18 Gaasi joaleegi pikkuse/kõrguse olenevus gaasi kulust.

Gaasikoonla temperatuur väli ei ole ühesugune ei kõrgust pidi ega ka läbilõikes ulkatuses. Vertikaalse gaasikoonla puhul on temperatuuride jaotuse profiil sümmeetriline telje suhtes (joonis 7.17).

Temperatuuri tase oleneb ka gaasi põlemissoojusest, samuti gaasi ja õhu füüsikalistest parameetritest.

Tabelis 7.11 on toodud gaasikoonla temperatuurid.

Tabel 7.11 Gaasi tulekoonalde temperatuurid.

| Ava diameeter , m | Gaasi kulu , m ³ /s | Leegi maksimaalne temperatuur, K / °C |
|-------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 0,150 | 6,78 | 1553 / 1280 |
| 0,150 | 31,2 | 1623 / 1350 |
| 0,200 | 6,55 | 1573 / 1300 |
| 0,200 | 30,8 | 1633 / 1360 |

Gaasi kulu suurenedes leegi temperatuur tõuseb, see seletub leegi turbulentsuse tugevnemisega ja gaasi põlemiskiiruse suurenemisega.

8.TAHKETE AINETE / TAHKISTE PÕLEMINE

8.1. Tahkete ainete (tahkiste) termiline lagunemine

Enamike tahkete põlevainete termilise lagunemise saadustes on nii tahkes kui ka vedelas faasis ühendeid, samuti selliseid ühendeid, mis tavatingimustes on gaasilises olekus. Lenduvate ühendite tekkel termilisel lagunemisel on määrav tähtsus tahkete põlevainete süttimisel ja põlemisel.

Mõned tahked põlevained kuumutamisel sulavad, aurustuvad ja lagunevad. Näiteks parafiin, vääval, fosfor, polüetüleen, polüpropüleen, tseresiin, osokeriit, kampil; teised aga, nagu puit, paber, puuvill, turvas, kaevandatavad söed, karboliit, viskooskiud, tselluloid – kuumutamisel ainult lagunevad, moodustades tahke süsivesinikjäägi ja lenduvad ühendid.

Olenevalt lähtepõlevaine keemilisest koostisest võivad lagunemissaadustes sisalduda auru-ja gaasitaolised ühendid (CO , CO_2 , H_2S , HCl , HCN , Cl_2 , SO_2 , kerged süsivesinikud jm.) inimesele kahjulikes kontsentratsioonides. Seda tuleb alati arvestada polümeersete materjalide põlengu kustutamisel, eriti sisetulekahju tingimustes, kus õhu juurdevool on piiratud.

Võtame näiteks plast linopoori, mille koostises on polüvinüülkloriid vaik, kõrgemad ftaalhapped, talk, kaltsiumoksiid jt. ained. Tabelis 8.1 on toodud tema termilise lagunemise saadused olenevalt lagunemise temperatuurist.

Tabel 8.1 Linopoori (plast) termilise lagunemise saadused.

| Lagunemis- temperatuur, K / °C | Lenduvate ainete saagis, % | Kontsentratsioon ($\text{G} \cdot 10^3$), kg / m^3 | | | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|--|--------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | HCl | CO | CO ₂ | Cl ₂ | CH ₄ |
| 573 / 300 | 50 | 37 | jäljed | 6 | jäljed | jäljed |
| 673 / 400 | 57 | 39 | 10 | 41 | jäljed | 0,31 |
| 723 / 450 | 67 | 38 | 12 | 70 | jäljed | 0,53 |

Tabelist 8.1 järeldub, et lagunemistemperatuuri tõusuga kaasneb lenduvate ühendite saagis ning muutub lagunemissaaduste kvantitatiivne koosseis. Selliste mürgiste gaaside, nagu HCl ja CO kontsentratsioonid ületavad tunduvalt lubatud piirnorme, mis HCl-l on $5 \cdot 10^{-6}$, kg / m^3 ja CO-l $20 \cdot 10^{-6}$ kg / m^3 .

Temperatuuri mõju tahkete põlevainete termilisele lagunemisele on erinev, mõjutades ka lenduvate ühendite saagist. Näiteks turba termiline lagunemine algab 433-473 K (160°C – 200°C).

Temperatuurist oleneb turba lagunemissaaduste koosseis.

Umbes 473 K (200°C) juures koos veeauruga hakkab eralduma üttetõrva (turbatõrva). Veeauru eraldumise maksimaalkiirus on temperatuurivahemikus 523-543 (250°C – 270°C). Temperatuurivahemikus 473-573 K (200°C – 300°C) eraldub ammoniaak, etanool, sipelghape, süsihappegaas jt. Temperatuuril 573 K (300°C) eraldub kõige rohkem süsihappegaasi. Üle 573 K (300°C) suureneb metaani ja äädikhappe väljatulek (saagis), temperatuuril 673 K (400°C) suureneb vesiniku väljatulek (saagis).

Turba tehnilise lagunemise saadustes on gaasilisi ühendeid ca 20%, veeauru ca 20%, üttetõrva ca 10%. Tahke jääk (ca üle 50%) sisaldab põhiliselt süsinikku ja vesinikku.

Kaevandatavad söed hakkavad lagunema kuumutamisel kuni 573 K (300°C). Lenduvaid ühendeid tekib kõige rohkem temperatuuril 653-673 K (380°C - 400°C), temperatuuril 973 K (700°C) väheneb tunduvalt lenduvate ühendite teke.

Tselluloid laguneb kuumutamisel kuni 373 K (100°C) lämmastikoksiidide moodustumisega, edasisel temperatuuri tõusul eraldub intensiivselt süsinikmonooksiidi (ca 40%), lämmastikoksiide (ca 20%), tsüaanvesinikku (~1%).

Puidu lagunemine algab 403-423 K (130°C-150°C) juures. Kuumutamisel kuni 443 K (170°C) eraldub põhiliselt veeaur. Umbes 473 K (200°C) juures eraldub metaan, süsihappegaas, süsinikmonooksiid, lämmas-

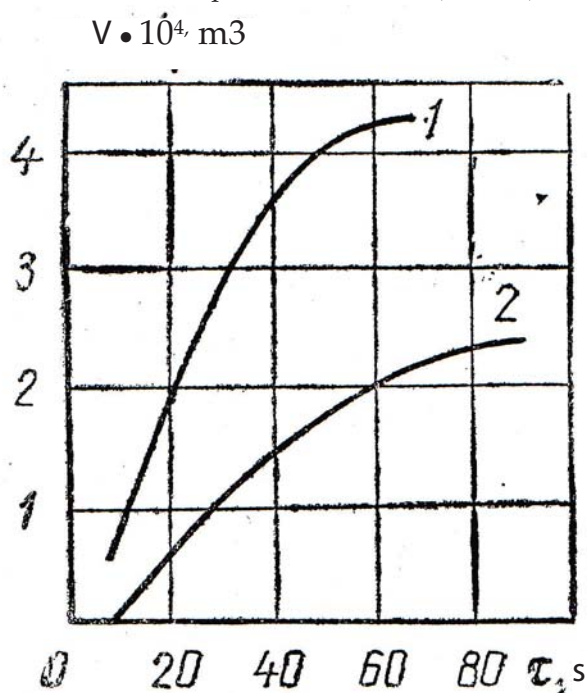
tik, äädikhape, metanool. Temperatuuril 573 K (300°C) on lagunemissaadustes peamiselt CO (ca 25%), H₂ (ca 30%), CH₄ (ca 33%), CO₂ (ca 9%). Intensiivne puidu lagunemine toimub temperatuuridel 473 – 673 K (200°C– 400°C), mil moodustub põhiline mass gaasilistest lagusaadustest.

Gaasialdumise kineetika oleneb samuti temperatuurist, mil toimub tahke aine termiline lagunemine. Näiteks absoluutselt kuiva turba isotermlise lagunemise kiirus lendainete 72,7% saagise juures temperatuurivahemikus 623–723 K (350°C – 450°C) väljendub esimest järku reaktsioonivõrrandiga. Temperatuurivahemikus 823 –1023 K (550°C – 750°C) toimuv gaasialduskiirus väljendub aga teist järku reaktsioonivõrrandiga. Selline lendainete eraldumise kineetika muutus turba lagunemisel seletub ekso-termilise protsessiga temperatuuril üle 823 K (550°C), alla selle temperatuuri on turba lagunemisprotsess endotermline.

Gaasialdumine termilisel lagunemisel oleneb ka tahke aine kuumutamise kiirusest. Katseandmed näitavad, et söe aeglasel kuumutamisel lendainete eraldumise kiirust saab väljendada esimest järku reaktsioonivõrranditega. Kuumutamisel kiirusega üle 0,33 K/s (0,33°C/s) ei saa lendainete eraldumise kiirust väljendada enam esimest järku reaktsioonivõrranditega, see on tunduvalt keerulisem.

Katsete tulemused näitavad, et tahke aine terade (tükkide) mõõtmete suurenemine ja soojuslöögi temperatuuri alanemine toob kaasa lendainete eraldumise lineaarsuse muutumise. Terade mõõtmete vähene-mine ja soojuslöögi temperatuuri tõstmine toob endaga kaasa lendainete eraldumise kiiruse kasvu.

Joonisel 8.1 on näidatud lendainete eraldumissaagise muutus söe viskamisel kuuma inertkeskkonnaga reaktoris: temperatuuril 1273 K (1000°C) kõver 1 ja temperatuuril 1973 K (800°C) kõver 2.



Joonis 8.1 Lendainete eraldumiskiirus söe kiirkuumutamisel ($1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$) reaktoris temperatuuridel 1273 K (1000°C) – 1 ja 1973 K (800°C) – 2.

Tahke aine kuumutamisel toimub soojenemine pinnalt sisemuse poole. Temperatuuri erinevus pinna ja sisemuse vahel võib olla väike või ulatuda märkimisväärse suuruseni. Sellest saab olenema ka lendainete eraldumise kiirus.

Aeglasel kuumutamisel on temperatuurierinevus pinna ja sisemuse vahel suhteliselt väike. Sellisel puhul määrab gaasialduskiiruse termilise lagunemise keemilise reaktsiooni kiirus, mis toimub kogu materjali mahus. Kiirel kuumutamisel võib temperatuurierinevus olla märgatavam (tahke aine osade/tükkide mõõtmetel $> 50 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).

Paakumatute materjalide puhul gaasialdumise kiirus oleneb gaaside difusiooni kiirusest, materjali kuumutamise kiirusest, terade/tükkide suuruselt jt. teguritest.

Paakuvate materjalide (nt. söed) puhul ületab lenduvate ainete moodustumise kiirus nende difusiooni-kiiruse läbi tekkiva poolkoksise kile, materjali sees põhjustab see gaaside rõhu. Lenduvate ainete eraldumise kiirus sel puhul määratletakse mitte nende tekkekiiruse järgi vaid difusiooni kiiruse järgi läbi poorse poolkoksise kile.

8.2 Tahkiste süttimine ja põlemine

Selleks, et tahke põlevaine süttiks on vaja tema pinda kuumutada sellise temperatuurini, mil lendainete eraldumise kiirus on küllaldane põlemise tagamiseks. Sellisel temperatuuril kõrgetemperatuurilise süüteallika toime lendainetele põhjustab nende süttimise ning leegi tekke, st. aine hakkab põlema. Seda põlevaine minimaalset temperatuuri, kus eralduvad lendained süttivad kõrgetemperatuurilise süüteallika toimel ning jäävadki põlema, nimetatakse süttimistemperatuuriks.

Lagunevate tahkete ainete süttimistemperatuur oleneb nende dispersiooniastmest. Dispersiooniastme suurenemisel alaneb süttimistemperatuur. Näiteks on männipuidu süttimistemperatuur 528 K (255°C), aga männipuidu laastudel 503 K (230°C). Selle põhjuseks on asjaolu, et dispersiooniastme suurenemisel on lendainete eraldumine kergem ning järelkult nende kontsentratsioon suureneb, mis lõppkokkuvõttes määrabki süttimistemperatuuri. Mida lähemal on lendainete kontsentratsioon stöhhiomeetrilisele, seda madalam on süttimistemperatuur.

Milline on siis süttimise mehhanism?

Aine kuumutamisel ei toimu ainult välispinna kuumutamine vaid toimub ka soojuste liikumine materjali sisemusse, toimub kindla kihi soojenemine sügavuti. Peale süttimise algust toimub aine pinna temperatuuri tõus soojuste äraande protsessina materjali sisemusse. Kui tahke aine kuumeneb ilma lagunemata, siis saame temperatuuri pinnakihi x kaugusel olevas punktis T määrata järgmise valemiga:

$$T = T_0 + (T_p - T_0) \exp(-ux/a), \quad (8.1)$$

kus T_0 – põlevaine algtemperatuur, K ;
 T_p – põlevaine pinnatemperatuur, K ;
 u – aine põlemiskiirus, m/s ;
 a – temperatuurijuhtivustegur, m²/s .

Püsiva põlemise tekkeks on vaja kindla temperatuurini kuumutatud kihi olemasolu, mis tekitab soojuste allikaga, mille temperatuur on kõrgem eralduvate lendainete isesüttimistemperatuurist. Varusoojus, mis moodustub kuumutatud kihis võib tõenäoliselt olla põlevaine süttimist iseloomustavaks teguriks. Mida vähem on vaja soojust kuumutatud kihi moodustamiseks, seda kergemini aine süttib ning seda tuleohtlikum ta on.

Tahkes põlevaines kuumutatud kihi δ_k paksusega 0-st kuni ∞ -ni moodustamiseks vajalik soojushulk Q on arvutatav valemiga:

$$Q = \int_0^{\infty} c_p \cdot q (T_p - T_0) dx, \quad (8.2)$$

kus c_p – aine soojusmahtuvus, kJ/(kg • K) ;
 q – aine tihedus, kg/m³ ;

Võttes valemist (8.1) T ja integreerides (8.2), saame :

$$Q = (\lambda/u) (T_p - T_0). \quad (8.3)$$

Nagu nähtub võrrandist (8.3) oleneb Q aine soojusjuhtivusest ja põlemiskiirusest. Ühe ja sama aine korral soojusjuhtivustegur λ ja põlemiskiirus olenevad tema tihedusest. Tiheduse vähenedes põlemiskiirus suureneb.

Tahkete ainete süttimistemperatuure määratakse spetsiaalsete seadmetega standardtingimustel.

Tahkete ainete termilisel lagunemisel eralduvate gaaside ja aurude põlemisprotsess ei erine vedelikuaurude põlemisprotsessist. Nähtustel, mis esinevad nendes tahketes põlevainetes on iseloomulikke erinevusi. Ained, mis kuumutamisel sulavad, moodustavad põlemisprotsessil oma pinnale vedela kihi, mille paksus oleneb põlemispinna suhtelisest asendist raskusjõu suhtes. Vertikaalsel ja ka kaldpinnal vedelikukiht ei püsi ning voolab alla. Seetõttu selliste põlevpindade puhul on vedelikukihil kindel paksus, mis ei ületa $(1-2) \cdot 10^{-3}$ m.

Voolav vedelik võib moodustada ruumi pörandal või maapinnal mitmesentimeetrilise kihi, mis laialivalgudes levitab põlemist ka veel mittesüttinud ainetele. On olnud juhuseid ladude tulekahjudel kus laiali-

valgunud põlevaine on väljunud lao piiridest.

Horisontaalsete põlemispindade puhul, kus ei ole laialivalgumise tingimusi, vedeliku kiht pidevalt suureneb ning saavutab igale ainele iseloomuliku paksuse. Näiteks kautžuki põlemisel on vedela kihi paksus ca $(6-8) \cdot 10^{-3}$ m.

Kuumutamisel tahked ained kas lagunevad täielikult moodustades lendaineid või tekib lisaks lendainetele tahke süsinikjääk. Süsinikjääk tekib tselluloosete materjalide (puit, põhk, hein, puuvill jt.) põlemisel. Need on tavaliselt tulekahjudel esinevad põlevained peale plastide.

Puidu orgaaniline osa sisaldab ca 49,5% süsinikku, 6,3% vesinikku ja 44,2% hapnikku. Puit on oma iseloomult poorne materjal, pooride maht on 56-72% tema mahust. Puidu kuumutamisel 383 K (110°C) juures eraldub niiskus, kõrgemal temperatuuril algab puidu aeglane lagunemisprotsess. Lagunemisprotsessil eraldub soojust. Puidu lagunemisel moodustab lagunemisprotsessi soojus 5-6% põlemissoojusest. Sel põhjusel madala soojuseraldusintensiivsuse korral puit ja teised tsellulooset materjalid võivad sellises lagunemisprotsessis ka ise süttida. Praktikast on näiteid, kus puidulaastud ja puutolm temperatuuril 373 K (100°C) on põhjustanud tulekahju (isekuumenemine isesüttimiseni).

Peale süttimist puidu pinnatemperatuur tõuseb leegist kiirguva soojuse arvel 563-573 K-ni (290°C – 300°C). Sellel temperatuuril on lendainete tekkimine maksimaalne ning seetõttu ka leegi kõrgus maksimaalne. Puidu pinnakiht aeglaselt söestub. Leegiga põlemise staadiumis õhuhapnik ei pääse ligi söe pinnale, kuna kogu hapnikukogus kulub ära leegis. Seetõttu sellel staadiumil ei toimu söe põlemist.

Aja jooksul leegist tulenev soojuskiirgus tõstab söe temperatuuri 773-973 K (500°C – 700°C).

Puidu pindmise osa termilisel lagunemisel ja söestumisel kuumenevad sisemised kihid kuni 573 K (300°C) ning lagunevad termiliselt. Seega jätkub ka puidu leegiga põlemise staadiumis pinna söestumine.

Söekihi paksuse suurenemisega halveneb soojuse ülekanne sisemistele kihtidele. See põhjustab lendainete koguse vähenemise ning leegiga põlemise pind väheneb. Pragude teke söekihi struktuuri võimaldab lendainete väljapääsu ning leegi toidet. Selline põlemisstaadium tekib söekihi paksusel $(1,5 - 2) \cdot 10^{-2}$ m. Söekihile ligipääsev õhuhapnik soodustab söe põlemist ja gaasiliste lendainete eraldumist. Söe põlemisel tema kihi paksus algul väheneb kuid edaspidi jääb ta püsima teatud paksuse juurde. Sellega lõpeb puidu põlemisprotsessi esimene faas – leegiga põlemine. Tulekahjul on see faas kõige ohtlikum tulekahju leviku osas, termilise lagunemissaaduste plahvatuse võimalikkuses jm.

Teine puidu põlemise faas – so söe põlemist iseloomustab leegi puudumine ja madal põlemiskiirus.

8.3 Metallide põlemine

Metallid võivad põleda ühtses massis (kaalium, kaltsium, naatrium, magneesium) või laastude ning pulbrina (alumiinium, titaan jt.). Metallide põlemine oleneb paljuski nende sulamistemperatuurist ja keemistemperatuurist, samuti nende oksiidide sulamis- ja keemistemperatuurist. Põlemise iseloomu järgi jaotatakse metallis kahte gruppi: lenduvad ja mittelenduvad. Lenduvad metallid ja nende omadused on toodud tabelis 8.2. .

Tabel 8.2 Mõnede lenduvate metallide ja nende oksiidide omadused.

| Metall | Metalli omadused | | Metalli oksiid | Metalli oksidi omadused | |
|--------|---------------------|--------------------|-------------------|-------------------------|--------------------|
| | Sulamist. K / °C | Keemist. K / °C | | Sulamist. K / °C | Keemist. K / °C |
| Li | 454/181 | 1620/1347 | Li ₂ O | 1700/1427 | 2823/2550 |
| Na | 371/ 98 | 1156/883 | Na ₂ O | 1190/ 917 | 2140/1867 |
| K | 337/ 64 | 1052/779 | K ₂ O | 700/ 427 | 1750/1477 |
| Mg | 923/650 | 1381/1108 | MgO | 3075/2802 | 3350/3077 |
| Ca | 1123/850 | 1766/1493 | CaO | 2873/2600 | 3755/3482 |

Vaatleme nn lenduvate metallide süttimise ja põlemise protsessi.

Nendele süüteallika juurdeviimisel nad kuumenevad ja oksüdeeruvad.

Tabelis 8.2 toodud metallide oksiidid on poorsed ega ole võimelised isoleerima metalli pinda edasise oksüdeerumise eest, järelikult ka kuumenemise eest. Teatud aja jooksul kuum metallimass „sulab“ (muutub vormituks) ning hakkab aurustuma. Tema aurud difundeeruvad läbi poorse tugeva oksiidikihi õhku. Kui aurude kontsentratsioon õhus saavutab alumise süttimiskontsentratsiooni piiri, tekib põlemine. Difusioonse põlemise ala on oksiidikihi läheduses ja suurem osa soojusest antakse metallile, mille tulemusena ta kuumeneb kuni keemistemperatuurini. Metall keemine põhjustab oksiidikihi purunemise ja seega ka palju intensiivsema põlemise.

Aurud difundeeruvad nii tugevasse oksidi poorsesse kihti kui ka õhku, kus nad jahtudes, kondenseerudes muutuvad imeväikesteks tahke oksidi osakesteks – suitsuks. Valge tiheda suitsu tekkimine on üks lenduvate metallide põlemise tunnuseks.

Mittelenduvatel metallidel on põlemisel oma iseärasused. Tabelis 8.3 on toodud nn mittelenduvate metallide omadused.

Tabel 8.3 Mittelenduvate metallide ja nende oksiidide omadused.

| Metall | Metalli omadused | | Metalli oksiid | Metalli oksidi omadused | |
|--------|---------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------|
| | Sulamist. K / °C | Keemist. K / °C | | Sulamist. K / °C | Keemist. K / °C |
| Al | 932/659 | 2679/2406 | Al ₂ O ₃ | 2418/2145 | 3800/3527 |
| Be | 1556/1283 | 2750/2477 | BeO | 2823/2550 | 4123/3850 |
| Ti | 1950/1677 | 3550/3277 | TiO ₂ | 2138/1865 | 4100/3827 |

Tabelist 8.3 näeme, et Al₂O₃ ja BeO keemistemperatuurid on kõrgemad nende metallide keemistemperatuurist. Peale selle on neil kaitsvad omadused ning nad kinnituvad hästi metalli pinnale. Seetõttu Al₂O₃ ja BeO₃ märkimisväärsel tasemel aeglustavad metallide oksüdeerumist ja seetõttu nende metallide (Al ja Be) suured tükid pole võimelised põlema.

Tavaliselt toimub nende metallide põlemine pulbrikujulisena, aerosoolina või laastudena – ilma tiheda suitsu tekketa.

Titaan on võimeline moodustama tahke oksiidilahuse metallis, seetõttu tal pole väljakujunenud piiri metallioksiidi ja metalli vahel. Õhuhapnikul on võimalus difundeeruda läbi oksidi, mille tagajärjel võib põlemine jätkuda kui metall on kaetud tahke oksiidilahusega. Titaani põlemistemperatuur on umbes 3273 K/3000°C, st alla oksidi keemistemperatuuri. Põlemistsoonis on TiO₂ vedelas olekus, mistõttu titaani põlemisel ei moodustu tihedat valget suitsu.

8.4 Tahkiste põlemiskiirus

Eristatakse tahkete ainete massipõlemiskiirust ja joonpõlemiskiirust. Massipõlemiskiirust mõõdetakse ärapõlenud tahke aine massi põlemispinna ühiku kohta ajaühikus. Teda nimetatakse ka tahke aine eripõlemiskiiruseks.

Joonpõlemiskiirus näitab kihi paksust ajaühikus:

$$v_m' = v_0 \cdot q, \quad (8.4)$$

kus v_m' - massipõlemiskiirus, kg/(m²•s);

v_0 - joonpõlemiskiirus, m/s ;

q - põlevaine tihedus, kg/m³.

Massipõlemiskiirus ei olene tahke aine lineaarmõõtmetest ja muutub ainult olenedes aine niiskusest, tulekahju temperatuurist ja gaasivahetuse intensiivsusest.

Tabelis 8.4 on toodud massipõlemiskiirused erinevatel tulekahjutemperatuuridel, püsival niiskusel ja gaasivahetuse intensiivsusel.

Tabel 8.4 Mõnede ainete massipõlemiskiirused.

| Põlevaine | Massipõlemiskiirus $v_m \cdot 10^3$, kg/(m ² ·s) tulekahju temperatuuril, K/°C | | | | | | Ärapõlemine tulekahjul $v_m \cdot 10^3$, kg/(m ² ·s) |
|------------------------------|---|---------|---------|---------|----------|----------|---|
| | 673/400 | 773/500 | 873/600 | 973/700 | 1073/800 | 1173/900 | |
| Puit (W=8-10%) | 5 | 5,66 | 6,7 | 7,5 | - | 11,0 | 7,0 - 8,3 |
| Klaasplastik | - | 12,3 | - | 18,0 | - | 18,3 | 16,7 |
| Viskooskiud | - | 4,3 | - | 4,5 | 6,7 | - | 6,7 |
| Autokummide regeneraat | - | 18,5 | - | 19,0 | 20,0 | - | - |
| Puuvilla seemned | 3,1 | - | 7,35 | - | 9,0 | - | 9,2 |
| Kautšuk | - | 7,5 | - | 14,2 | 18,6 | - | - |
| Puuvilla seemnete õlikook | 2,74 | - | 8,5 | - | 9,6 | - | 9,7 |

Ainete ärapõlemiskiiruse arvutamisel lähtutakse ümbritseva keskkonna temperatuurist 1073 K (900°C) – see on sisetulekahju keskmine temperatuur. Kasutades massipõlemiskiirust, saame määrata ka joonpõlemiskiiruse.

Näiteks puidul on see $17 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Katseandmed näitavad, et ühesuguse niiskusesisaldusega puitplaadid ja -prussid põlevad ühesuguse massipõlemiskiirusega $8,33 \cdot 10^{-3}$, kg/(m²·s). Ent sarnase põlemiskoormuse puhul põlevad puitplaadid kiiremini kuivõrd neil on suurem põlemise pind.

Kustutusjõudude ja – vahendite arvestuste hõlbustamiseks taandatakse tahkete ainete massipõlemiskiirus tulekahju pinnale ja nimetatakse teda tuletatud massipõlemiskiiruseks.

$$v_m = (v_m' \cdot F_{pp}) / F_{tp} = v_m' \cdot k_p, \quad (8.5)$$

kus v_m – tuletatud massipõlemiskiirus, kg/(m²·s);

F_{pp} – põlemispind, m²;

F_{tp} – tulekahju pind või ruumi või maa-ala pindala, kus põlevaine asub.

k_p – pinnategur, mis võrdub F_{pp} / F_{tp} suhtega.

Tabelis 8.5 on toodud mõnede tahkete ainete massipõlemiskiirused (saadud spetsiaalses kamberkaaludel)

Tabel 8.5. Mõnede tahkete ainete massipõlemiskiirused

| Tahke aine | Tuletatud massi põlemiskiirus, $v_m \cdot 10^3$, kg/(m ² ·s) | Tahke aine | Tuletatud massi põlemiskiirus, $v_m \cdot 10^3$, kg/(m ² ·s) |
|---|--|-----------------------------|--|
| Paber (puistekuhi) | 8,0 | Naturaalkautšuk | 13,3 |
| Puittoodetes (W = 8-10%) | 14,0 | Süntetiline kautšuk | 8,85 |
| Karbolitplasttooted | 6,35 | Jäik sünt. kautšuk | 19,5 |
| Orgaaniline klaas | 14,3 | Filmilint (tselluloid) | 1166,6 |
| Polüstürool | 14,3 | Raamatud riulitel | 5,5 |
| Staabeldatud plastid avatud laoplatsil | 116,6 - 133,2 | Turvas aunades (W = 40%) | 3,0 |
| Tehnilised kummitooted | 11,2 | Puistepuuvill | 4,0 |
| Tekstoliit | 6,67 | Staapelkiud (puiste) | 6,67 |
| | | Fenoplastis | 5,84 |

Katseandmetel, mis on esitatud tabelis 8.5 ei määratud pinnategurit k_p .

Kuid teda võib vastavat eeltoodud valemit kasutades määrata (8.5).

Näiteks puidu põlemisel on ta:

$$k_p = 14/7 = 2.$$

Pinnategur 2 vastab pinna põlemisele 2 tuleohutusklassi eluhoonete põlemiskoormusele.

Staabeldatud saematerjali puhul:

$$k_p = 133,2 / 8,3 = 6.$$

Nii suur tegur näitab, et staabeldatud materjalikuhja/hunniku põlevale välispinnale lisanduvad ka sise-pinnad.

Märkus : Eestis käsitleb kandekonstruktsioonide tulepüsisivust vastavalt ehitise klassidele TP1, TP2 ja TP3 EVS 812-7 :2008, samuti vastav õigusakt Vabariigi Valitsuse määrus nr 315 aastast 2004.

Tabelis 8.5 toodud tahkete ainete tuletatud massipõlemiskiirus püsival gaasivahetusel ja niiskusel (kuid teistel k_p väärtustel) peab erinema tabelis 8.6 toodud andmetest. Laboratoorsed katsed on kinnitanud seda väidet. Erineva k_p väärtusega puidunäidised põlevad keskkonna temperatuuril 1073 K/900°C erineva kiirusega. Näiteks $k_p = 16$ puhul on põlemiskiirus 0,123 kg/(m² s), $k_p = 16$ puhul on – 0,067 kg/(m² s). Puidu massipõlemiskiirust mõõdetakse piires w 0,0075 – 0,0078 kg/(m² • s).

Seoses tahkete ainete tuletatud massipõlemiskiiruse olenevusega nende pinnategurist, peame teadma ka erineva otstarbega tootmisruumide pinnatugeid.

Tabelis 8.6 on toodud k_p väärtused mööbliettevõtte kui terviku ja ühe tsehhi kohta (1. ja 2. tulepüsisivustaste).

Tabel 8.6 k_p väärtused mööbliettevõtte ühe tsehhi ja ettevõtte kui terviku kohta.

| Tootmisruum | Ettevõtte kui terviku kohta | | Tsehhi kohta | |
|-----------------------------|------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|
| | Põlemis-koormus, kg/m ² | k_p | Põlemis-koormus, kg/m ² | k_p |
| Mehaanilise töötlemise ruum | 125 | 1,0 | 78 | 0,7 |
| Koostamisruum | 40,4 | 2,33 | 45 | 1,05 |
| Vaheladu | - | - | 225 | 1,8 |
| Vineeriladu | - | - | 180 | 1,2 |

Tabelis 8.5 on toodud andmed tahkete ainete põlemiskiiruse kohta tootmishoones (välja arvatud saematerjalid), kus suhteline avapind (gaasivahetuse toimumise pinna ja tulekahju pinna F_{pp} / F_{tp} suhe) on võrdne 0,16-ga. Teistsuguse suhtelise ava pinna väärtusel erineb põlemiskiirus tuletatud massipõlemiskiirusest.

Tabelis 8.7 on toodud hoone mudeli katseandmed määramaks puidu põlemiskiirust erinevatel suhtelistel ava pindadel.

Tabel 8.7 Puidu põlemiskiiruse olenevus avade suhtelistest pindadest.

| Tuletatud massipõlemiskiirus, [$v_m \cdot 10^3$, kg/(m ² • s)] | Ava suhteline pind F_{pp} / F_{tp} |
|---|--------------------------------------|
| 13,3 | 1 / 4 |
| 12,5 | 1 / 5 |
| 10,8 | 1 / 6 |
| 9,0 | 1 / 10 |

Tabelis 8.7 toodud andmed näitavad, et gaasivahetust tagava ava suhtelise pinna vähenemisel väheneb ka puidu tuletatud massipõlemiskiirus. Väga väikeste gaasivahetus avade puhul võib põlemine katkeda. Tuul mõjutab tahkete ainete põlemiskiirust, kuna siis intensiivistub gaasivahetus.

8.5 Aerosoolid, aerogeelid ja pulbrid.

Mitmesugustel tehnoloogilistel protsessidel (nt purustamine, jahvatamine, peenendamine, sõelumine jms.) tekib tolmu.

Sellega kaasneb ka materjali kadu, mis lendab õhku rikkudes sanitaar-hügieenilisi nõudeid tootmisruumidele ning tekitab plahvatusohtlikke tolmu-õhu segusid.

Tolmud on kolloid-disperssetes süsteemides kui aerosoolid, millede dispersioonikeskkonnaks on õhk ja disperseerunud faasiks peenestatud tahke aine [t/g] (osakeste suurusega $a > 10^{-5}$ m, samuti $a < 10^{-5}$ m).

Aerogeel on sade, mis tekib aerosoolide lagunemisel (koagulatsioonil). Sadenenult on nad tootmisruumide seintel, masinaosadel, ruuminurkades jm.

Disperse (pihus-) süsteemi (aerosooli) iseloomustavaks omaduseks on dispersiooniaste D , mis on määratletud disperse osakese a mõõtme (diameetri) pöördväärtusena.

Aerosoolse süsteemi eripinda S_{eri} võib väljendada võrrandiga:

$$S_{eri} = S_{12} / v_1 ,$$

kus S_{12} on faaside 1 ja 2 vaheline pind, m^2 ;

v – disperse faasi maht, m^3 ;

Disperse süsteemi (pihussüsteemi) (aerosooli) astme suurenedes tema eripind järsult suureneb. Tabelis 8.8 on näidatud aine eripinna $1 \cdot 10^{-6} m^3$ muutes jahvatamisel väiksemamõõdulisemateks kuubikuteks. Suurused – osakeste mõõtmed, dispersiooniaste, eripind – on omavahelseotud. Tabelist 8.8 näeme, et osakeste mõõtmete vähendamisel suureneb aine eripind.

Tabel 8.8 Aine eripinna muutus jahvatamisel

| Serva pikkus, m | Osakeste arv | Osakese maht, m^3 | Osakese pind, m^2 | $S_{eri} = S_{12} / V_1$, m^{-1} |
|--------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 1 | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^2$ |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^3$ | $1 \cdot 10^{-9}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^3$ |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^6$ | $1 \cdot 10^{-12}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ | $6 \cdot 10^4$ |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^9$ | $1 \cdot 10^{-15}$ | $1 \cdot 10^{-10}$ | $6 \cdot 10^5$ |
| $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{12}$ | $1 \cdot 10^{-18}$ | $1 \cdot 10^{-12}$ | $6 \cdot 10^6$ |

Olenevalt aerosooli (tolmu) dispersioonistmest muutuvad ka tema põhiomadused. Tahke aine dispersiooniaste suurenemine suurendab ka disperseerunud faasi pinnal adsorbeerunud gaasi kogust. Füüsilise adsorptsiooni tulemusena eraldub umbes 8,38-st kuni 33,52 kJ/mol soojust neelduva auru või gaasi kohta (adsorptsiooniprotsess on eksotermiline !). Füüsikaline adsorptsioon eelneb sageli keemilisele – alguses gaas adsorbeerub disperseerunud faasi pinnale füüsikaliste jõudude tulemusena (nn vanderwaalsi jõud !), seejärel seondub gaas adsorbendiga keemiliste jõudude toimele.

Keemilisel adsorptsioonil võib soojuse eraldus tõusta 838 kJ/mol-ni adsorptiivi kohta. Seega tolmu eripinna suurenemine soodustab disperseerunud faasi füüsikalist ja keemilist adsorptsiooni.

Paljud metallid – Al, Mg, Zn jt. kompaktsel kujul õhus praktiliselt ei põle. Kui neid aga peenendada, siis füüsikalisel ja keemilisel adsorptsioonil eralduva soojuse toimele metallitolm alguses kuumeneb (isekuumenemine) ning seejärel süttib (isekuumenemine süttimiseni). Hõljuvasse olekusse viidud metalliosakeses võivad õhus (aerosool) plahvatada. Selliste omadustega ei ole ainult metallitolm vaid ka orgaanilistest tahketest ainetest tekkinud tolmu.

Tööstuses toodetavaid pulbreid (kui tooteid) või käsitleda aerogeelina. Paberiosakeste mõõtmed on küllalt laiades piirides.

Näiteks petrooleumilambi tahmaosakestel on mõõtmed piires $3 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-7} m$,

riisitärklisel - $36 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ m, nisujahul - $5 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ m. Selliste pulbrite püsivust määratletakse osakeste ümber moodustuvate kaitsvate adsorbeerunud „õhukilede“ järgi. Sellistel, eriti kuivadel pulbritel on analoogiliselt vedelikele voolavad omadused.

NÄITEKS $1 \cdot 10^{-3}$ m³ tahma sisaldab ainult $5 \cdot 10^{-5}$ m³ süsiniku osakesi ja $9,5 \cdot 10^{-4}$ m³ õhuosakesi.

Pulbrite pneumotranspordil on edasiliikuvad osakesed hõljuvas olekus ning järelikult võib nende teatud kontsentratsioonil moodustuda plahvatusohtlikud tolmu-õhu segud.

Jahvatusoperatsioonil ja tolmu eemaldustorudes võib õhus liikuvad tolmuosakesed laaduda staatilise elektriga. Keha elektrimahtuvus oleneb tema pinna suurusest. Kuivõrd tolmul on väga suur pind, siis tõenäoliselt suur on ka tema elektrimahtuvus.

Tolmuosakesed võivad saada staatilise elektri laengu järgmisel teel:

1. selle gaasi ionide adsorptsioonil, milles tolmu hõljub;
2. hõõrdumisel vastu kõvu pindu, nt teravilja jahvatamisel valtsveskis, torutranspordil jm.;
3. üksteise ja õhu vastu põrgates ning hõõrdumisel.

Uurimised on näidanud, et teravilja purustites ulatuvad laengud 10000 – 11000 V-ni, valtsveskites – 5000-7000 V-ni. Sellistest laengutest võivad tekkida sädemed, mis suudavad süüdata tolmutilve. Tolmu elektriseerumisel tekkivate laengute suurus tema liikumise ajal oleneb kontsentratsioonist, osakeste mõõtmetest, tolmu segu liikumiskiirusest, atmosfääri niiskusest ja teistest teguritest.

Uuringud kivisöetolmuga näitasid elektriseerumise olenevust liikumiskiirusest. Peenike kivisöetolmu 15% jääk sõelal nr.200, mis liikus kiirusega 2,25 m/s tekitas potentsiaali 6000 V. Kiiruse suurenedes kasvas potentsiaali väärtus 7500 V-ni.

8.6 Tolmu isesüttimistemperatuur

Aerogeeli ja aerosooli süttimisprotsessil on samasugused seaduspärasused kui on tahketel ja gaasilistel põlevainetel. Kuumutamisel teatud temperatuurini tekib oksüdeerumine, mis teatud reaktsioonikiirusega läheb üle isesüttimisele ja põlemisele. Tolmu süttimistemperatuur oleneb tema olekust (kas aerosool või aerogeel). Aerogeeli võib käsitleda kui tahket ainet peenjahvatatud olekus, seetõttu tema isesüttimistemperatuur ei erine palju tahke aine isesüttimistemperatuurist.

Aerosooli süttimistemperatuur on aga alati kõrgem kui aerogeelil, ta ületab isegi aurude ja gaaside isesüttimistemperatuuri. Seda seletatakse sellega, et põlevaine kontsentratsioon aerosooli mahuühiku kohta on sajad korrad väiksem kui aerogeelil, seetõttu aerosooli oksüdeerumisel eralduva soojuste kiirus võib ületada soojusärrande vaid palju kõrgemal temperatuuril.

Tabelis 8.9 on toodud mõnede tolmu aerogeeli ja aerosooli isesüttimistemperatuurid.

Tabel 8.9 Mõnede tolmu aerogeeli ja aerosooli isesüttimistemperatuurid.

| Tolm | Isesüttimistemperatuur, K/°C | | Tolm | Isesüttimistemperatuur, K/°C | |
|-------------------------|------------------------------|------------|-----------|------------------------------|------------|
| | aerogeel | aerosool | | aerogeel | aerosool |
| Väävel (halli värvi) | 478 / 205 | 848 / 575 | Ligniin | 493 / 220 | 1048 / 775 |
| Rukkijahu | 518 / 245 | 933 / 660 | Puidujahu | 548 / 275 | 1048 / 775 |
| Tubakas | 478 / 205 | 1261 / 988 | Põlevkivi | 498 / 225 | 1103 / 830 |
| Tee | 493 / 220 | 1198 / 925 | Kivisüsi | 533 / 260 | 1242 / 969 |

Edaspidi kõneldes tolmu isesüttimisest, mõtleme selle all aerosooli isesüttimistemperatuuri.

8.7 Tolmu-õhu segu süttimiskontsentratsiooni piirid

Aerogeeli ja aerosooli põlemiskiirused on erinevad. Aerogeeli põlemiskiirus on suurem võrreldes peen-
jahvatatud olekus olevate tahkete ainete põlemiskiirusega. Aerosooli põlemiskiirus on isegi suurem põ-
levgaasi/auru-õhu segu põlemiskiirusest. Seetõttu aerosoolide põlemisega kaasneb järsk rõhu tõus ja
kinnises ruumis tekib plahvatus.

Aerosooli põlemine tekib tavaliselt kokkupuutel kõrgetemperatuurilise süüteallikaga. Aerosooli süttimine ja leegi levik kogu aerosooli mahus tekib ainult siis, kui tema kontsentratsioon on süttimiskontsentratsioonide piirides. Suuremat tähelepanu pööratakse alumisele süttimiskontsentratsioonile, kuna tema iseloomustab tööstuse tootmisruumi tolmu tule- ja plahvatusohtlikkuse taseme.

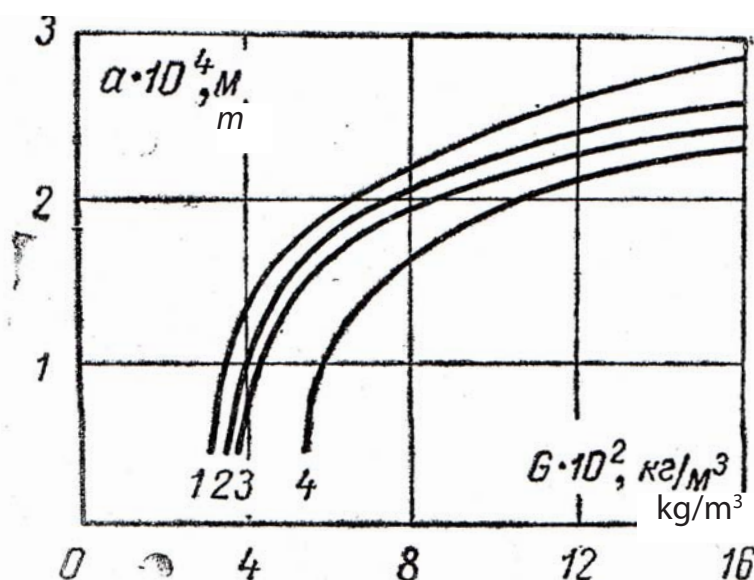
Tabelis 8.10 on toodud mõnede tolmu alumised süttimiskontsentratsioonid.

Alumine süttimise kontsentratsiooni piir tolmu-õhu segudel onoleb dispersiooniastmest, niiskusest ja tolmu tuhasisaldusest, samuti süüteallika võimsusest. Sama aine tolmu erinevate dispersiooniastmete puhul on erinev ka alumine süttimiskontsentratsioon, niivõrd onoleb see dispersiooniastmest. Alumise süttimiskontsentratsiooni olenevust dispersiooniastmest saame jälgida puutolmu ja ligniintolmu näitel.

Joonisel 8.2 on toodud vastavad katseandmed.

Tabel 8.10 Mõnede tolmude alumised kontsentratsiooni piirid.

| Tolm ja tema iseloom | Fraktsiooni saagis, kuni $7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, % | Fraktsiooni tehniline analüüs ($8,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$) | | Alumine süttimis-kontsentratsioon, ($G_{al} \cdot 10^3$), kg/m ³ |
|------------------------------|--|---|-----------------|---|
| | | Niiskus, % | Tuhasisaldus, % | |
| Väljatõmbe filtrite jahutolm | 32,0 | 9,3 | 2,58 | 30,2 |
| Heina tolmu | 17,0 | 8,19 | 33,0 | 55,4 |
| Turba tolmu | 65,0 | 16,5 | 7,8 | 17,6 |
| Kivisööe tolmu | 57,1 | 7,8 | 32,4 | 114,0 |
| Valtspingi eboniittolmu | 80,0 | - | - | 7,6 |



Joonis 8.2 Alumise süttimiskontsentratsiooni muutus olenevalt tolmuosakeste dispersioonist. 1-ligniini; 2-kuusepuu; 3-männipuu; 4-kuuse koor. Süüteallika temperatuur 1270 K/997°C

Katseandmed kinnitavad, et osakeste mõõdete suurenemine põhjustab aerosooli minimaalse süttimisenergia kasvu (tabel 8.12). Süüteallikaks oli kondensaatori tekitatud säde.

Tab 8.12 Tolmude omaduste muutus olenevalt dispersiooniastmest.

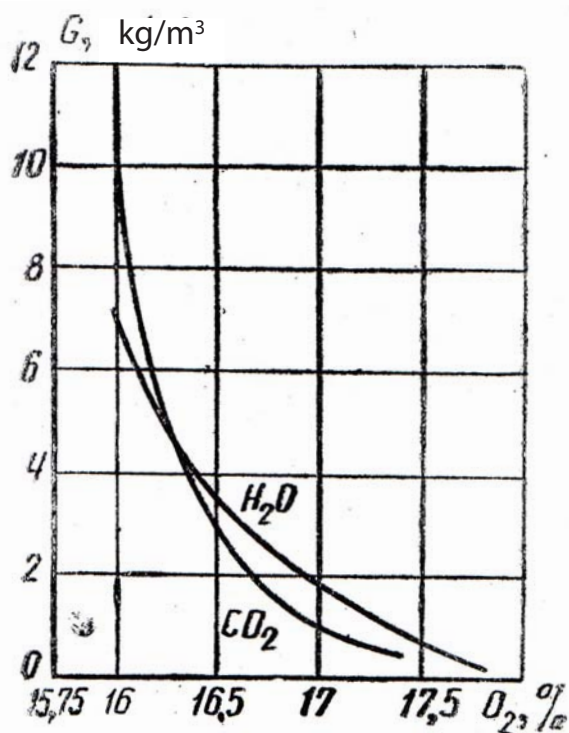
| Aine | Fraktsiooni koostis ($a \cdot 10^5$), m | Eripind, m^2/kg | Optimaalne kontsentratsioon, kg/m^3 | Minimaalne süttimisenergia, mJ |
|-------------|---|-------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| Polüstürool | 0 – 7,5 | 671 | 0,038 | 1,8 |
| | 7,5 – 12,0 | 487 | 0,057 | 2,4 |
| | 12,0 – 16,0 | 350 | 0,07 | 5,2 |
| | 16,0 – 20,0 | 292 | 0,09 | 81,7 |
| Polüetüleen | 0 – 6,3 | 357 | 0,057 | 3,9 |
| | 6,3 – 12,5 | 158 | 0,115 | 10,5 |
| | 12,5 – 16,0 | 109 | 0,17 | 35,5 |
| | 16,0 – 20,0 | 97 | 0,192 | 160,0 |

Süttimise minimaalse energia muutust võib seletada sellega, et suuremad osakesed vajavad nõutud temperatuurini kuumutamiseks, kus eraldub vajalik kogus lendaineid süttimiseks rohkem energiat.

Ülemised süttimiskontsentratsioonid on tolmul nii suured, et nad on praktiliselt kättesaamatud. Näiteks suhkrutolmul on see $13,5 \text{ kg/m}^3$, turbatolmul – $2,2 \text{ kg/m}^3$. Tavaliselt tolm, kus lendaineid on kuni 40% ning 15-30% tuha (mineraalainete) sisalduse puhul ei sütti. Samuti väheneb tolmu süttimisvõime temas tahkete inertainete osakeste sisalduse suurenemisel. See asjaolu võimaldab näiteks kivisöökaevandustes, kus on palju kuiva söetolmu kasutada inertmaterjalist tolmu täidetud spetsiaalseid seadmeid, mis paiskavad ohtliku kivisöetolmu kontsentratsiooni tekkel sinna inerttolmu. See väldib nii süttimise kui ka juba süttinud tolmut pilve leegi leviku. Selliseks inertmaterjaliks on tavaliselt anorgaanilise päritoluga ained, nt savikas põlevkivi, dolomiit jt. mittepõlevad materjalid.

Mittepõlevate gaaside lisand tolmu-õhu segus vähendab tema plahvatusohtu. Seda seletatakse sellega, et mittepõlevate gaaside sisestamisel põlevsegusse väheneb seal hapniku sisaldus. Hapniku sisalduse vähenemine gaasi sfääris tõuseb tolmu-õhu segu isesüttimistemperatuur. Peale selle, hapniku sisaldusel alla teatud miinimumi ei ole tolm enam võimeline süttima madala oksüdeerumismõju tõttu isegi kõrgel temperatuuril ja võimsa süüteallika korral.

Joonisel 8.4 on näidatud turbatolmu-õhu segu alumise süttimiskontsentratsiooni muutus olenevalt hapniku sisaldusest.



Joonis 8.4 Turbatolmu alumise süttimiskontsentratsiooni muutus olenevalt hapniku sisaldusest õhus (hapniku sisaldust mõjutati $CO_2(g)$ $H_2O(g)$ sisestamisega süsteemi).

Hapniku 16% kontsentratsioonil õhus turbatolmu süüdata ei õnnestunud.

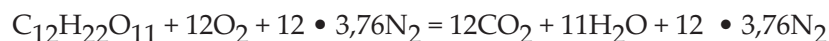
Kivisöö, turba ja teiste lagunevate materjalide (ainete tolmu süttimise ja plahvatuslikud omadused olenevad nende kuumutamisel moodustuvate gaasiliste põlevsaaduste kogusest. Katsed on kinnitanud, et kaevandatavatel sütel, millede lagunemisel tekib vähem kui 10% lendaineid plahvatusoht puudub.

Kui lendaineid tekib piires 10.....25%, suureneb nii süttimis- kui ka plahvatusoht. Edasine lendainete koguse suurenemine ei avalda enam märkimisväärset mõju. Sel põhjusel ei ole plahvatusohtlikud antratsiidid, koksi ja puusööe tolmu.

Tolmu-õhu segu plahvatus on eksotermiline protsess, mis toimub väga suurel kiirusel ning suure hulga gaasiliste põlemisaaduste tekkega. Plahvatus kui keemiline protsess toimub väga kiiresti. Protsessi lõppsaadused tekivad sekundi murdosade vältel. Selle protsessi käigus saavutatakse suhteliselt kõrge energiatihedus plahvatussaadustes. Sellist suurt energiatihedust ei saavutata tavalises põlemisprotsessis selle suhteliselt aeglasemalt toimumise tõttu.

Plahvatusel eralduv soojus kuumutab gaasiliste plahvatussaaduste temperatuuri väga kõrgeks (3000 K/2727°C), mis põhjustab nende paisumise (mahu mitmekordistumise).

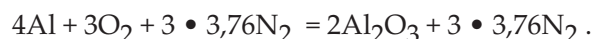
Tolmuplahvatustele on iseloomulik kõrgetemperatuuriliste plahvatussaaduste tekitatud kõrge rõhu teke. Suhkrutolmu-õhu segu plahvatusel toimub järgmine ülikiire keemiline reaktsioon:



Plahvatusel tekkivate gaasiliste saaduste kogumaht ületab lähteoleku gaaside kogumahu. See ja temperatuuri toime aset leiduv soojuslik paisumine tekitabki suure plahvatusrõhu.

Väävlitolmu plahvatusel ($S + O_2 + 3,76 \cdot N_2 = SO_2 + 3,76 \cdot N_2$) on põlemisaaduste maht võrdne gaaside almahuga ning järelikult tekib väike rõhu tõus ainult soojusliku paisumise arvelt.

Alumiiniumpulbri tolmu plahvatusel on põlemisaaduseks tahke aine:



Siin süsteemi maht reaktsioonil väheneb, plahvatusel tekib rõhk lämmastiku soojuspaisumisest ja õhu liiast.

Tabelis 8.13 on toodud mõnede tolmu-õhu segude rõhud ja hapniku piirkontsentratsioonid, mille puhul on välistatud aerosooli süttimine elektrisädemest.

Tabel 8.13 Mõnede aerosoolide (t/g) omadusi.

| Tolmu aine | Maksimaalne plahvatusrõhk, ($p \cdot 10^{-5}$) Pa | Hapniku piirkontsentratsioon, kus aerosooli süttimine on välistatud, % |
|--------------|--|---|
| Alumiinium | 6,18 | 3 |
| Kampol | 3,82 | 14 |
| Fenoolvaigud | 4,23 | 14 |
| Polüetüleen | 5,69 | 15 |
| Kivisüsi | 3,92 | 16 |
| Magneesium | 5,01 | 2 |

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Tuleohutuse sisukohast kõik tolmu, olenevalt nende omadustest jaotuvad gruppidesse: plahvatusohtlikud (aerosooli t/g olekus) ja tuleohtlikud (aerogeeli olekus). Plahvatusohtlike tolmu-õhu segudel on alummiseks süttimiskontsentratsiooni piiriks kuni $65 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$.

Sellised kontsentratsioonid võivad moodustuda tolmu tekitavate seadmete vahetus läheduses. Suuremad kontsentratsioonid võivad moodustuda üksnes nende tehnoloogiliste seadmete sees. Nende tolmu,

mille kontsentratsioon on suurem eelpoolmainitust, ohtlikkus seisneb nende aerogeeli olekus, mida käsitleme tuleohtlikuna. Järgnevalt on toodud sel printsiibil tehtud tolmu jaotus (tabel 8.14).

Plahvatusohtlikud tolmu.

1.klass -kõigeplahvatusohtlikumad tolmu, nende alumine süttimiskontsentratsioon on kuni $15 \cdot 10^{-3} \text{ kg / m}^3$ (Tabel 8.14).

Tabel 8.14 Kõige plahvatusohtlikumad tolmu

| Aine | Alumine süttimis-kontsentratsioon ($G_{al} \cdot 10^{-3}$) kg/m ³ . | Aine | Alumine süttimis-kontsentratsioon ($G_{al} \cdot 10^{-3}$) kg/m ³ . |
|----------------------|--|--------------------------------------|--|
| Väävel (halli värvi) | 2,3 | Eboniit- tolmu valtsseadmetest | 7,6 |
| Naftaliin b | 2,5 | Nisukliid- tolmu | 10,1 |
| Kampol | 5,0 | Veski(jahu)- tolmu | 10,1 |
| Eboniit- tolmu | 7,6 | Turbatolmu | 10,1 |
| Suhkur | 8,9 | | |

2.klass – plahvatusohtlikud tolmu, nende alumine süttimiskontsentratsioon on piires alates $16 \cdot 10^{-3} \text{ kg / m}^3$ kuni $65 \cdot 10^{-3} \text{ kg / m}^3$ (tabel 8.15).

Tabel 8.15 Plahvatusohtlikud tolmu

| Aine | Alumine süttimis-kontsentratsioon, ($G_{al} \cdot 10^3$), kg/m ³ | Aine | Alumine süttimis-kontsentratsioon, ($G_{al} \cdot 10^3$), kg/m ³ |
|----------------|---|----------------|---|
| Alumiinium | 58,0 | Heinatolmu | 20,2-70,5 |
| Kartulitärklis | 40,3 | Teetolmu | 32,8 |
| Ligniini | 30,2 | Jahutolmu | 30,2 - 63,0 |
| Linavarred | 16,7 | Põlevkivitolmu | 58,0 |

Tuleohtlikud tolmu

3.klass – kõige tuleohtlikumatel tolmu on isesüttimistemperatuur kuni 523 K / 250°C, nt tubakatolmu on 478 K / 205°C, elevaatoritolmu – 523 K / 250°C.

4.klass – tuleohtlikud tolmu, mille isesüttimistemperatuur on üle 523 K / 250°C, nt puidulaastud - 548 K / 275°C.

Mõlema klassi tolmu alumised süttimiskontsentratsioonid on üle $65 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$.

8.8 Tolmu-õhu segu leegi levimiskiirus

Kui gaasi-õhu segus on leegi levik tingitud leegirinde ees oleva külma segu kuumutamises, siis tolmu-õhu segudes toimub leegi levik külma segu kuumutamises leegirindest tuleva soojuskiirgusvooga. Leegirinde ees olevate tahkete osakeste kuumutamise tulemusel nad lagunevad lendainete eraldamisega, mis moodustavad õhuga põlevsegu. See tagab statsionaarse leegi leviku.

Selle skeemi järgi võib leegirinde ees olevat aerosooli vaadelda kui kvasihomogeenset süsteemi disperse süsteemi (pihussüsteemi) mahuühiku summaarse soojusmahtuvusega c_{uld} .

Võttes kihi paksuseks dx (mida kuumutame aerosooli algtemperatuurilt T_0 kuni osakeste isesüttimistemperatuurini Tise kiirgusvooga q_0 aja $d\tau$ jooksul, saame leegirinde kiiruseks:

$$u_{leek} = dx/d\tau = [c_{\text{üld}} (T_{\text{ise}} - T_0)],$$

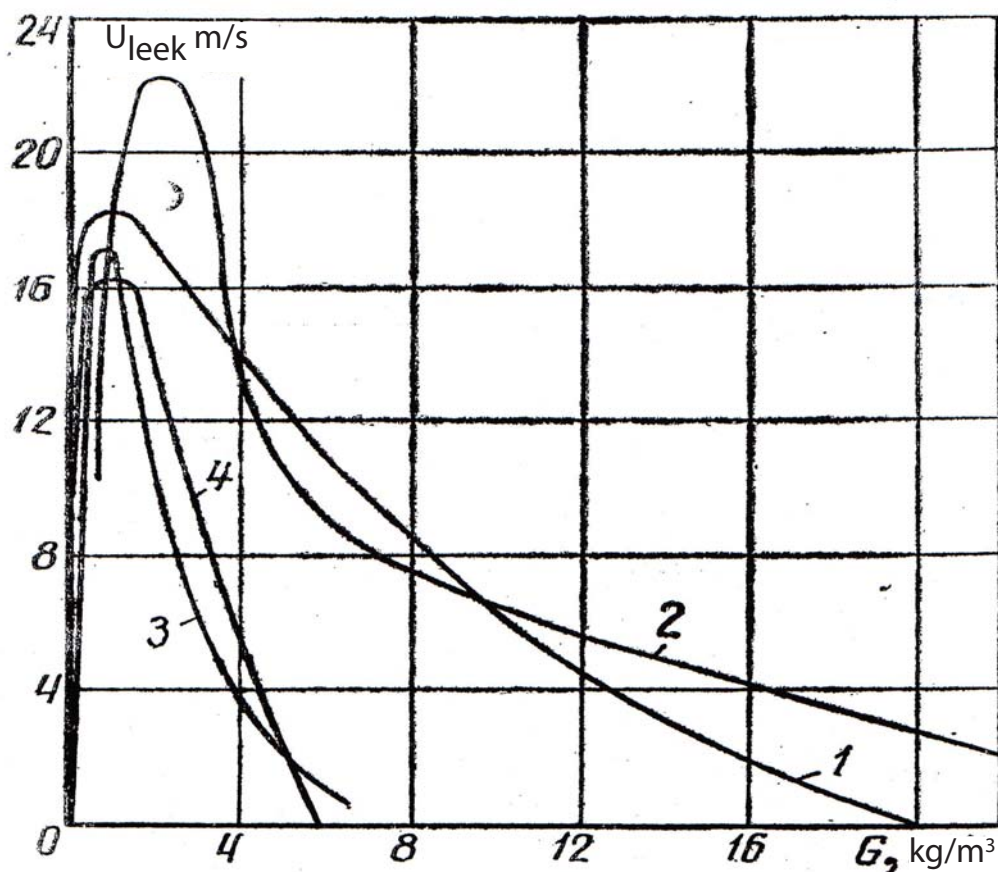
Katsetused on näidanud, et aerosooli (t/g) põlemisel osakeste mõõtmises $1 \cdot 10^{-4}$ m-st kuni $1 \cdot 10^{-3}$ m-ni allub leegi levimiskiirus järgmisele suhtele:

$$u_{leek} = (\delta \cdot T_{\text{ekv}}^4) / [c_{\text{üld}} (T_{\text{ise}} - T_0)],$$

kus δ on Stefani-Bolzmanni konstant; T_{ekv} – kiirgusvoo ekvivalenttemperatuur, K.

Statsionaarne leegi levik aerosoolis on võimalik, kui antud dispersiooniastme puhul tahke faasi kontsentratsioon ei ole alla teatud minimaalset taset. Kõige suurem leegi levimiskiirus tolmul on tahke faasi kontsentratsioonil veidi üle stöhhiomeetrilise.

Joonisel 8.5 on toodud katseandmed turbatolmu leegi levikut uurides. Graafiku põhjal on suurimad kiirused piires 16-22 m/s turbatolmu kontsentratsioonil õhus piires 1,0 – 2,0 kg/m^3 . Kivisöe puhul on suurimad kiirused 10-15 m/s kontsentratsioonidel 0,5 – 0,6 kg/m^3 .



Joonis 8.5 Leegi levimiskiiruse muutused turbatolmu olenevalt tahke aine kontsentratsioonist. 1, 2, 3, 4 – turbatolmu erinevad näidised.

Katsed tolmude põlemisel ja plahvatuste inhibeerimisel on näidanud, et leegi levikukiirus aerosoolides (t/g) on suurem kui homogeensetes gaasisegudes. Täielikku seletust sellel veel ei ole, see võib olla seotud lähtepõlevaine suhteliselt veidi suurema kogusega.

Leegi levikukiirus aerosoolides (tolmu-õhu segudes) oleneb dispersiooniastmest, lendainete hulgast, õhu koostisest jt. teguritest.

Aerosooli tolmu dispersus mõjub leegi levikukiirusele vaid kaudselt – isesüttimis (süttimis) temperatuuri olenevuse kaudu osakeste suurusest.

Kuumutatav aerosool (t/g) (tolm), milles on suured tolmuosakesed ei sütti. Näiteks söetolm, mille len-

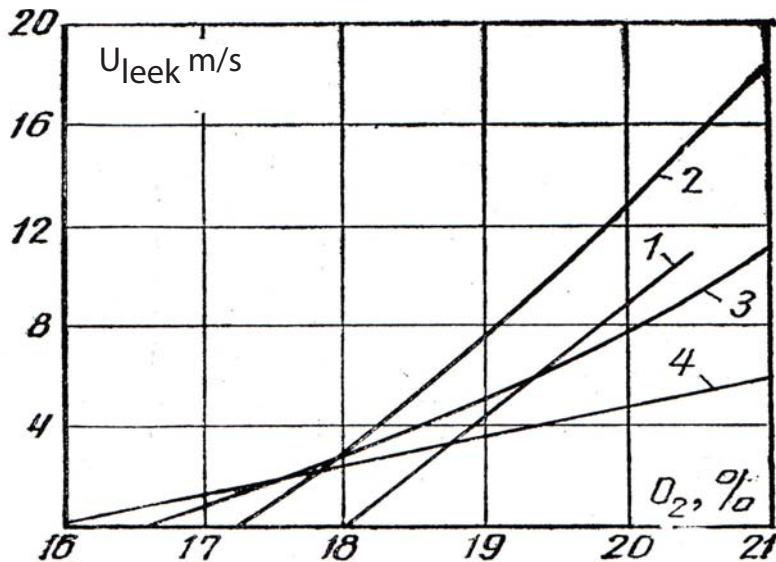
dainete saagis on kuni 40% ning osakeste mõõtmed piires $1 \cdot 10^{-4}$ m $1,75 \cdot 10^{-4}$ m ei sütti.

Aerosool (t/g), kus on liiga peened osakesed, põleb jälle väga kiiresti ja leegirinde paksus on sedavõrd väike ($1 \cdot 10^{-4}$ m), et leegirindest tulev soojuskiirgus ei jõua tema ees oleva kihi osakesi kuumutada isesüttimistemperatuurini. Sel põhjusel pole statsionaarne leegi levik võimalik.

Tolmu põlemisprotsess (nt. kivisüsi, turvas) ei toimu täielikult. Põlevad ainult gaasilised saadused, mis eralduvad põlevaine termilisel lagunemisel, järelejääv süsinikjääk ei jõua ära põleda.

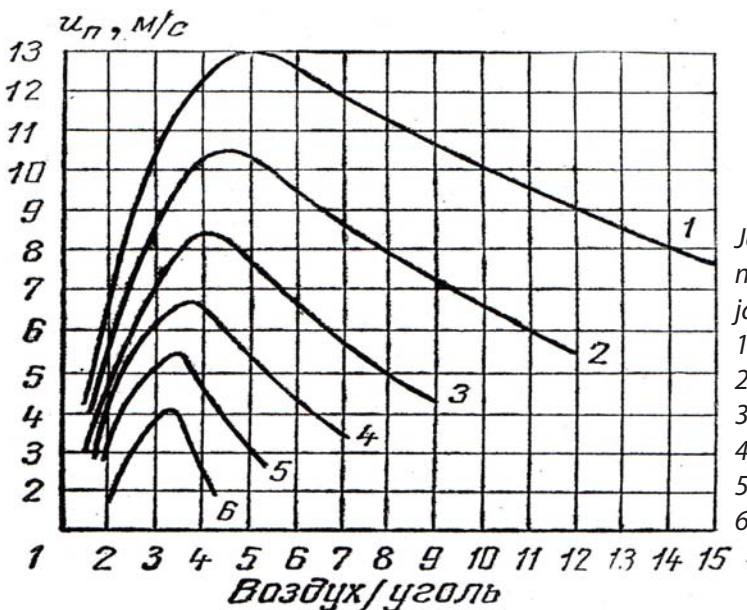
Leegi levikukiiruse muutuste iseloom tolmutilves olenevalt õhu koostisest on näidatud

Joonisel 8.6.



Joonis 8.6 Leegi levikukiiruse muutused turbatolmus olenevalt õhu koostisest järgmistel tolmu kontsentratsioonidel: 1 – $0,432 \text{ kg/m}^3$; 2 – $1,08 \text{ kg/m}^3$; 3 – $2,16 \text{ kg/m}^3$; 4 – $12,95 \text{ kg/m}^3$.

Hapniku sisalduse vähenemisel õhus leegi levikukiirus turbatolmus väheneb järsult ning O_2 kontsentratsioonil alla 16% leegi levikut ei ole. Teised tolmut nagu dekstriin, tärklis, nisujahu, väävel, suhkur jt ei sütti O_2 kontsentratsioonil õhus alla 12%, kuna molekulides on hapnik olemas ning seetõttu on süsiniku oksüdeerumistas kõrgendatud. Leegi levikukiirus sellistes tolmutes nagu kivisüsi, turvas, puit - oleneb nendes olevatest lendainetest. Joonisel 8.7 on näidatud leegi levikukiirus kivisöetolmus olenevalt temas leiduvatest lendainetest ja mineraalainetest. Lendainete sisaldusprotsendi suurenemine tolmus ja temas mineraalainete sisalduse vähenemine tingib leegi levikukiiruse suurenemise.



Joonis 8.7 Leegi levikukiiruse muutus kivisöetolmus olenevalt temas sisalduvatest lendainetest ja mineraalainetest.

1 – 30% lendaineid, 5% mineraalaineid;
 2 – 30% lendaineid, 15% mineraalaineid;
 3 – 30% lendaineid, 30% mineraalaineid;
 4 – 20% lendaineid, 5% mineraalaineid;
 5 – 30% lendaineid, 40% mineraalaineid;
 6 – 15% lendaineid, 40% mineraalaineid.

Väikese koguse inhibiitori lisamine alandab järsult leegi levikukiirust tolmu-õhu segudes.

Näiteks tolmu süsteemidele - „polüstürool-õhk“, „põlevkivi-õhk“ inhibiitori tetrafluorodibromotaani lisamine vaid 1...1,5% ei anna enam võimalust leegi levikuks.

9. PÕLEMISE VAJALIKUD TINGIMUSED JA REŽIIMID

9.1 Põlemiseks vajalikud tingimused

Põlemine kui protsess võib esineda nii leegiga põlemisena kui ka hõõgumisena. Igasugune põlemine, klassikalises tähenduses, on keemiline oksüdeerimise reaktsioon, mille all üldjuhul mõistetakse reaktsiooni põlevmaterjali ja hapniku vahel. Enamus põlevaineid on C-ühendid, kuid esineb ka süsinikku mittesisaldavaid põlevaid materjale, nagu vesinik, väävel, metallid jne. Põlemiseks vajalikud tingimused on põlevaine, hapnik ja soojus (tule kolmnurk).

Põlevaine:

- 1) Gaasid: looduslik gaas, propaan, butaan, vesinik, atsetüleen, süsinikmonooksiid (vingugaas) jt.
- 2) Vedelikud: bensiin, petrooleum, tärpentin, alkohol, kalamaksaõli, värvid, lakid, oliivõli jt.
- 3) Tahked ained: (tükid-peened tükid – pulbrid): süsi, puit, paber, riie, vaha, nahk, plastid, suhkur, teravili, kork jt.

Leegiga põlemiseks on vajalik nelja komponendi, põlevaine, oksüdeerija, vastava tasemega temperatuuri ja ahelreaktsiooni olemasolu (tule tetraeder). Pinnapõlemisel ahelreaktsiooni olemasolu pole hõõgumise eelduseks vajalik ja seepärast kujutatakse seda põlemise kolmnurgana analoogselt. Tahkete ainete korral toimub hõõguv põlemine ja põlevate gaaside tekke korral ka leegiga põlemine. Veelduvad (sulavad) tahked ained ja gaasid põlevad alati leegiga. Leegiga põlemine eeldab põlevaine eelnevat gaasistumist – aurustumist. Vedeliku põlemisel on tavaliselt tegemist aurustumisega vedeliku pinnalt

NB! TULI ON GAASIFAASI NÄHTUS.

Kõrge keemistemperatuuriga ained (enamasti tahkised) tavaliselt lagunevad – pürolüüsuvad ja gaasistuvad sel viisil. Pürolüüsil tuleb lõhkuda keemiline side, mis nõuab rohkem energiat kui näiteks vedeliku aurustamine ja samuti on pürolüüsi temperatuur küllaltki kõrge, kuni 400°C. Tahkise pinnalt lenduvate orgaaniliste ühendite segu on tavaliselt väga keeruka koostisega. Arvestades näiteks keerulise keemilise olemusega polümeeride ja plaste on see arusaadav. Polümeeri terminisel lagunemisel on lendosiste saagis ristsidet sisaldava struktuuri korral palju väiksem, sest suur osa materjalist moodustab mittelenduva söestunud jäägi, vähendades sellega leegi varustamist gaasküttega ning kokkuvõttes vähendades polümeeri põlemisvõimet.

Näiteks fenoolvaikude kuumutamised üle 500 °C tekitavad kuni 69 % söestunud jääki. Palju ristsidemeid sisaldab looduslik polümeer ligniin, mis ühendab kõrgemates taimedes (nt lehtpuud) tselluloosikiude.

Sünteesipolümeerid jaotuvad kahte peamisse rühma : termoplastid ja termoreaktiivid (tabel 9.1).

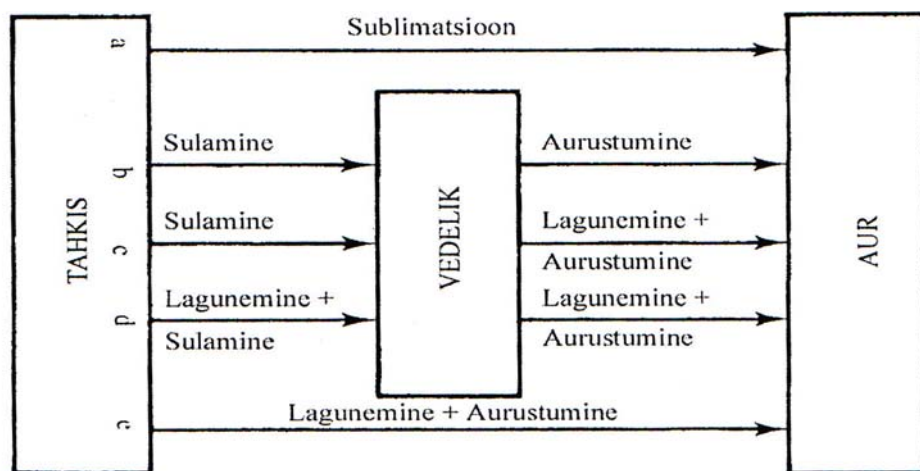
Kolmandat tüüpi polümeere – elastomeere – eristavad nende kummilaadsed omadused. Põlemise seisukohalt on termoplastide ja termoreaktiivide vahe selles, et viimaste struktuur sisaldab ristsidemeid ning kuumutamisel nad ei sula. Kõrgel temperatuuril enamik neist laguneb, eraldades otse tahkisest lendosiseid ning jättes järele söestunud jäägi (nt formaldehüüdvaigud).

Termoplastid kuumutamisel pehmenevad ja sulavad, mis muudab nende käitumist põlemisel. Maha langevad põlevad tilgad soodustavad tule levikut, sama teeb ka põleva vedeliku või sula polümeeri laialivalgumine. Analogselt käitub ka polüuretaanvaht, mille kuumutamise esialgne lagunemisjääk on vedelik.

Tabel 9.1 Mõningate tahkekütuste omadusi

| | Tihedus kg/m ³ | Soojusmahtuvus kJ / (kg · K) | Soojusjuhtivus W / (m · K) | Põlemissoojus kJ / g | Sulamist. °C |
|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------|
| Looduslikud polümeerid | | | | | |
| Tselluloos | muutlik | ca 1,3 | | 16,1 | söestub |
| Termoplastid | | | | | |
| Madaltihe polüetüleen (PE) | 940 | 1,9 | 0,35 | | |
| Kõrgtihe PE | 970 | 2,3 | 0,44 | 46,5 | 130...135 |
| Isotaktpolüpropüleen | 940 | 1,9 | 0,24 | 46,0 | 186 |
| Sündiotakt-polüpropüleen | | | | | 138 |
| Polümetüülmetakrülaad | 1190 | 1,42 | 0,19 | 26,2 | ca 160 |
| Polüstüreen | 1100 | 1,2 | 0,11 | 41,6 | 240 |
| Polüoksümetüleen | 1430 | 1,4 | 0,29 | 15,5 | 181 |
| Polüvinüülkloriid | 1400 | 1,05 | 0,16 | 19,9 | - |
| Polüakrüülnitriil | 1160... 1180 | - | - | - | 317 |
| Nailon 66 | ca 1200 | 1,4 | 0,4 | 31,9 | 250...260 |
| Termoreaktiivid | | | | | |
| Polüuretaanvahud | | ca 1,4 | | ca 24,4 | - |
| Fenovahud | | - | | 17,9 | söestub |
| Polüisotsüaanuurvahud | | - | | 24,4 | söestub |

Mõnevõrra madalamal temperatuuril toimub sublimatsioon (füüsikaline nähtus, kus tahke faas läheb läheb kohe gaasifaasi, jättes vahele vedelfaasi) näiteks urotropiin (nn kuivpiiritus) sublimeerub 285-295°C juures. Suuremolekulised polümeerid lagunevad kõrgemal temperatuuril gaasilisteks monomeerideks, sageli ilma vahepealse vedela faasi tekketa. Joonisel 9.1 on toodud erinevate ainete üleminek tahkest faasist gaasilisse faasi,



Joonis 9.1 Tahkisest kütuseauru moodustumise viise

Põlemine on iseenast toetav, so , et põlemissoojus peab kindlustama vajaliku isesüttimise temperatuuri. Sellele vastavalt on põlemine kas konstantse või kasvava kiirusega protsess ja soojusbilanss on kas null või positiivne. Negatiivse soojusbilansi korral põlemine lakkab. Põlengu kustutamine põhinebki vastava(te) põlemise eeldus(t)e elimineerimisele.

9.2 Põlengu klassifikatsioon

Põlemised jaotatakse standardiga EVS 620-I järgmisteks põlengute klassideks.

| PÕLENGU KLASS | PÕLEMISE VIIS | NÄIDE |
|--|-----------------|--------------------------------|
| A Tahked orgaanilised ained | hõõgumine, leek | puu, paber, süsi |
| B Põlevad vedelikud või sulavad põlevained | leek | vedelad- ja sulavad põlevained |
| C Gaasid | leek | põlevad gaasid |
| D Põlevad metallid | leek | Mg, Ti, Zr, Na, K, Li, Ca, Zn |

Ameerika standardi järgi eristatakse samuti A-D põlemisklassid vastavalt

| | | |
|------------------------------|-----------------|----------------------|
| A Tahked orgaanilised ained | hõõgumine, leek | puu, paber, kumm |
| B Vedelikud ja gaasid | leek | vedelkütused, metaan |
| C Pingestatud elektriseadmed | leek | |
| D Põlevad metallid | leek | |

9.3 Põlemisrežiimid

Aine võib gaasilises olekus põleda kahes võimalikus režiimis:

a) põlev gaas on eelnevalt segatud oksüdeerijaga (õhuga) või

b) segunemine toimub vahetult põlemise tsoonis.

Sellele vastavalt on tegu kas põleva segu (premixed) leegiga või difusioonleegiga. Põlenguil toimub põlevaine põlemine difusioonileegiga, vaid enamuses küttekolletes ja jõuseadmetes toimub see aga aine ja oksüdeerija eelneva segamisega. Difusioonileegi korral on põlemise kiirus võrdeline gaasilise põlevaine massivoolu kiirusega. Massivoolu kiirus (m) avaldub empiirilise valemiga:

$$m = (Q_F - Q_L) L_V, \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}),$$

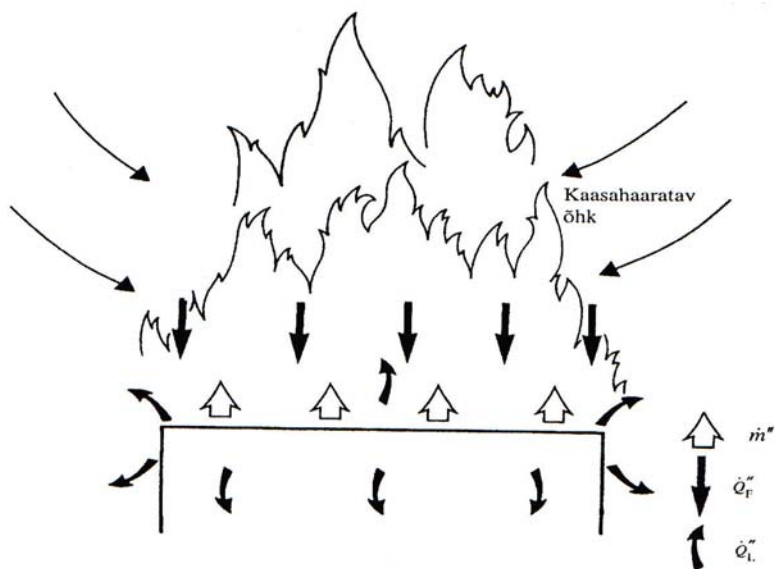
kus

Q_F on leegist tekkiva soojuse ülekanne põlevmaterjali pinnale, (kW/m^2),

Q_L – soojuse kadu, põlevmaterjali pinnalt lähtuv soojusevoog, (kW/m^2),

L_V – põlevmaterjali gaasistumise (aurustumise) soojus, (kJ/g).

Soojuse ja massi ülekande põlevalt pinnalt on skemaatiliselt kujutatud joonisel 9.2



Joonis 9.2 Põleva pinna skemaatiline kujutis, mis näitab soojus- ja massiülekandeprotsesse. m'' on pinnalt lähtuv massivoog, Q_F on leegilt pinnale suunduv soojusvoog ja Q_L on soojuskadu, väljendatuna pinnalt lähtuva soojusvoona.

On vaieldamatu, et põlemisprotsessis soojusenergia tekke kiirus (Q_C) on olulisem tegur põlemise kiirusele tervikuna ning see avaldub vastavalt

$$Q_C = x \cdot m \cdot A_t \cdot dH_C \quad [\text{kW}],$$

kus A_t on põlevaine pind, m^2

dH_C - gaasistunud põlevaine põlemissoojus, kJ/g

x - täieliku põlemise koefitsient, <1.0 .

Põlemine ei toimu praktiliselt kunagi 100%, vaid osa põlevast ainest jääb mitmel põhjusel põlemata või põleb ainult CO tekkeni.. Sellest lähtuvalt eristatakse mehhaanilist ja keemilist mittepõlemist.

Mehhaanilise mittepõlemise osa sõltub paljudest teguritest ja on ühe ning sama materjali või aine kohta, vastavalt tingimustele, erinev.

Keemiline mittepõlemine on paljudel juhtudel ainetele iseloomulik näitaja ja laboratoorsetes katsetes on leitud, et näiteks petrooleumil jääb keemiliselt põlemata kuni 14%, bensiinil 18%, benseenil kuni 27%.

9.4 Põlengut iseloomustavad tegurid

Keemilise reaktsiooniga kaasneb süsteemi siseenergia muutus, mis avaldub soojuse tekke või neeldumisenä. Endotermilise reaktsiooni korral reaktsioonis neelduv energia akumuleerub keemilise sideme energiaks ja tekkiv uus aine on termodünaamiliselt ebastabiilne. Seda tüüpi ühendeid nimetatakse endotermilisteks aineteks (siia kuuluvad mitmed initsieerivad lõhkeained, ka meile kõigile tuntud gaas atsetüleen/etüün jne.).

Aine põlemisel eralduvat soojushulka on võimalik määrata kas kalorimeetriliselt või ka vastava arvutuse abil kalkuleerida Mendelejevi valemi järgi, mis on saadud empiirilisel puidu, turba, kivisöe, nafta ja tselluloosi kohta

$$Q = [81C + 300 H - 26 (O - S)] \cdot 4,2 \quad \text{kJ/kg},$$

Kus C on süsiniku sisaldus, %

H - vesiniku sisaldus, %

O - hapniku ja lämmastiku sisalduste summa, %

S - väävi sisaldus, %

Põlengu erisoojuseks nimetatakse soojushulka, mis tekib 1 m^2 põleva pinna kohta ajaühikus.

$$Q = q \cdot u \cdot z \quad \text{kJ/m}^2 \cdot \text{min}, \quad [\text{kJ/m}^2 \cdot \text{s}] \quad \text{SI-süsteemis}$$

Kus Q on põlengu soojus,

q - materjali põlemissoojus kJ/kg ,

u - põlemise kiirus $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$,

z - mittetäieliku põlemise tegur.

Põlemise kiirus u määratakse eksperimentaalselt.

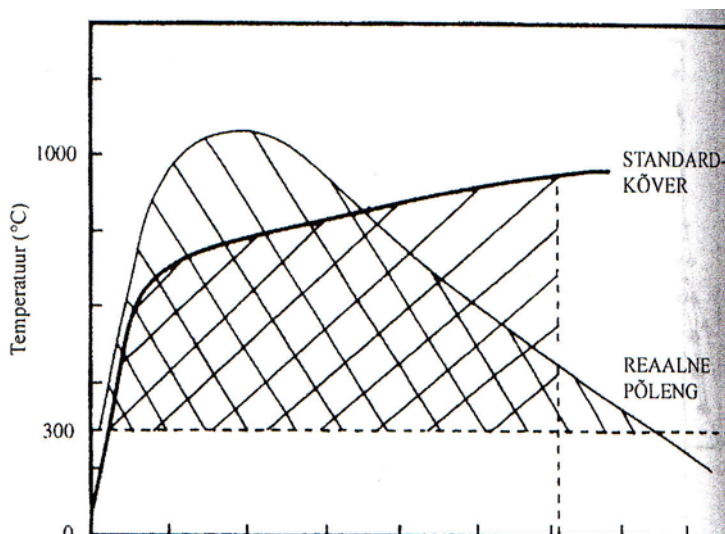
On leitud, et põlemise kiirus (massi kadu) $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ erinevate ainete ja materjalide põlemisel on: puit – 0,83; kumm – 0,67; bensiin – 3,23; petrooleum – 2,66; masuut – 1,3; puuvill – 0,24.

Mittetäieliku põlemise tegur z on naftasaadustel arvestatud 0,75 – 0,9, tselluloosil – 0,9 – 0,99.

Põlengu erisoojus oleneb põlemise temperatuurist, mis omakorda mõjutab tule levikut ning põleva objekti tarindite kuumenemist ja vastupidavust.

Põlemisel tekkivast soojusenergiast osa kiirgub, osa neeldub põlengul tekkivate gaasiliste ainete poolt. Põlengu temperatuuriks nimetatakse põlemisgaaside temperatuuri ja see sõltub olulisel määral põlemise tingimustest.

Põlengu soojushulk on alati väiksem teoreetilisest põlemissoojusest, kuna difusioonifaasis toimuv põlemine ei toimu kunagi täielikult ja kõrgetel temperatuuridel esineb vee ja süsihappegaasi dissotsiatsioon. Põlengu temperatuurirežiim on otseses sõltuvuses põlemise kiirusest. Joonisel 9.3 on kujutatud põlengu temperatuuri standardkõver.



Joonis 9.3 Põlengu temperatuuri standardkõver.

9.5. Põlengu teke

Süttimist võib määratleda kui protsesi, mille korral tekib kiire eksotermiline reaktsioon, mis levib ja põhjustab sellega seoses olevas materjalis muutusi, mille tagajärjel tõuseb temperatuur algsest kõrgemale. Näiteks stõhhiomeetrilise propaani ja õhu segu süttimine vallandab oksüdeerimisreaktsiooni, mis levib tulena terves segu. Temperatuur on siinjuures 2000...2500 K (1727...2227 °C). Saame eristada süütamist, mille puhul kutsub süttiva auru ja õhu segus põlemise esile süüteallikas, nt elektrisäde või leek, ja isesüttimist, mille korral tekib tuli segu sees spontaanselt.

Põleng võib alguse saada igal ajal ja selle eelduseks on eksisteeriv põlemisrisk. Kui puudub põlemise eeldus, siis põlengu risk läheneb nullile ja praktiliselt puudub tuleoht. Et tüüpiliseks põlenguks on meie tingimustes ikkagi puidu põlemine, vaatleme puidu süttimist etappide kaupa.

1. Puidule mõjub soojusallikas kas kiirguse või kuuma keha toime näol. Puidu pinna temperatuur hakkab tõusma ning sellega koos toimub vee eraldumine puidust, mis toimub vee keemistemperatuurist mõnekümne kraadi võrra kõrgemal. Puit kaotab temas leiduva vee, toimub intensiivne kuivamine ning kuumutamisprotsess tungib üha sügavamale puidu sisse.
2. Puidu pinna temperatuuri tõustes 300 °C-ni, hakkab pinna värvus muutuma, mis on tekkiva termilise lagunemise – pürolüüsi tunnus. Termilisel lagunemisel tekkivad puidust põlevad gaasilised ained ja järele jääb söestunud süsinikurikas jääk. Temperatuuri tõusuga süveneb puidu sügavamates kihtides pürolüüs.
3. Peale aktiivse pürolüüsi algust, eraldub küllaldaselt põlevaid gaase, mis süüteallika olemasolu korral süttivad. Kui süüteallikas puudub, siis on süttimiseks vajalik tõsta temperatuuri isesüttimistemperatuurini.
4. Kui toimub süttimine, siis katab laialivalguv leek kiiresti kogu pinna. Eemaldades süüteallika jätkub põlemine tingimusel, et jätkuks põlevgaaside teke. See toimub vaid juhul kui tekkiv soojus ületab kaod kiirguse ja soojusjuhtivuse teel põleva pinna sisemusse. Soojuskiirgust vähendab seda peegeldavad kehad ja sellega seletubki nähtus, et lõket ühest puuhalust ei saa lihtsalt süüdata, küll aga on see võimalik mitmete õhukeste puumaterjalide korral. Sellisel juhul energiakaod kiirguse ja kontaktse ülekande näol on suhteliselt väikesed.
5. Põlemisel tekib söestunud kiht, mis ekraniseerib soojuse ülekannet puitmaterjali sisemistesse kihtidesse, millega väheneb pürolüüsi kiirus. Kui pürolüüsi kiirus on vähenenud piirini, mil see ei ole enam võimaline toetama leegiga põlemist, läheb põlemine õhuhapniku piisava juurdepääsu korral üle hõõguvaks põlemiseks.

Põlemine toimub vaid juhul, kui hapniku sisaldus on põlemiseks küllaldane. Juhul kui hapniku varu ei ole põlemiseks piisav, siis liiguvad kõrgetemperatuurilised gaasid soojusliku konvektsiooni toimel ja süttivad seal kus leidub õhuhapnikku, näiteks väljuvad põlevad gaasid akendest ja süttivad, olles segunenud õhuhapnikuga. Liigne õhk võib aga toimida oma jahutava efekti tõttu isegi kustutajana, näiteks põleva tuletiku kustutamise ärapuhumisega.

Põleva materjali põlemisel levib leek üle pinna. Leegi levikut võib vaadelda kui järjestikku süttimist, kus leviv leek on ise soojusallikas ja samaaegselt valmistab ette uut süttimiskollet. See protsess on seletatav soojuse ülekande eri viisidega.

Tule levik võib toimuda nii horisontaalselt kui ka vertikaalselt. Viimase korral, vastavalt soojuse ülekandele, on ülespoole levik tunduvalt kiirem allapoole levikust.

Peale suuna oleneb tule leviku kiirus ka materjali keemilistest ja füüsikalistest omadustest. Nendeks määravateks omadusteks on põleva materjali süttivus, kuumakindlus, materjalikihi paksus, geomeetria, soojusmahtuvus, algtemperatuur, tihedus jne.

Põhiline soojuse ülekanne toimub kiirguslikul teel leegilt põlevale pinnale. Kiirgust emiteerivad leegis olevad tahmaosakesed, seega suure tahmatekkega leek toetab intensiivselt põlemist.

9.6 Ruumipõlengu staadiumid

Terminite "ruumipõleng" kasutatakse sisetulekahju kirjeldamiseks, mis piirneb toaga või mõne muu ehitise siseruumiga. Ruumi mõõtmed on olulised, tavaliselt käsitletakse siin ruume, mille ruumala on ca 100 m³. Tule käitumine pikas koridoris või väga suures ruumis (nt tööstushoone ruum) ruumalaga > 1000 m³ on teistsugune, olenedes paljusk juba ruumi geomeetria.

Alles süttinud tuli on väike ning põleb vabalt. Pürolüüsi ja energia eraldumise kiirust mõjutab ainult küttuse põlemine, mitte aga ruumi piirid. Kui aga tuli areneb tule levimise tõttu algselt süttinud esemel või lähedal asetsevatele esemetele, saabub lõpuks staadium, kus ruumi piirid hakkavad põlengu arengut mõjutama. Tule edasist arengut saab kirjeldada ajast sõltuva soojuse eraldumiskiiruse kaudu (joonis 9.4)

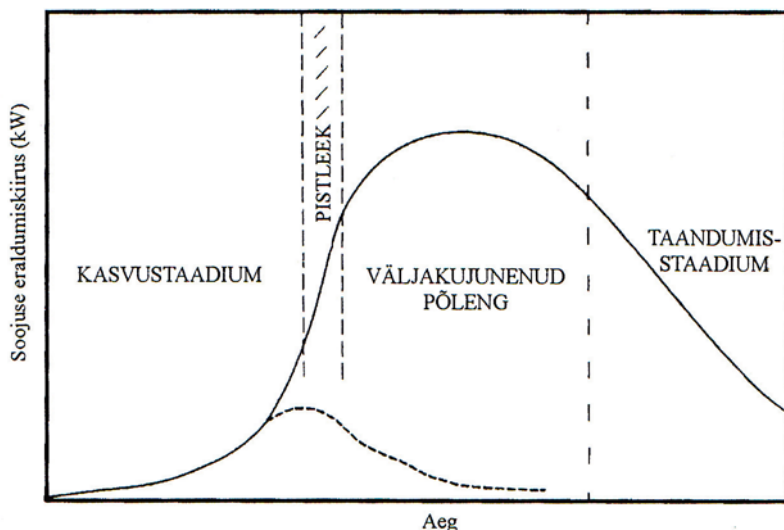
Sageli algab põleng vähesest süttinud materjalist, mille põhjuseks võib olla tuletikk, kustutamata suitsuots, järelvalveta küttekeha, mittekorras elektrijuhtmetik, isekuumenevad materjalid jne. Sageli võib tekkinud tulekolle iseenesest kustuda aga samuti võib areneda kõikehävitavaks põlenguks. Ruumipõlengu areng jaotatakse tinglikult kolmeks staadiumiks:

I - põlengu kasvu- ehk pistleegieelne / täislahvatuselne staadium, mille korral ruumi keskmine temperatuur on suhteliselt madal ja tuli lokaliseerunud tekkekoha läheduses ;

II - väljakujunenud põlengu ehk pistleegijärgne / täislahvatusjärgne staadium, mille jooksul haaratakse tulle kõik ruumis olevad süttivad esemed ja tuli näib täitvat kogu ruumi, toimub tule täislahvatus (*flash over*);

III - põlengu taandumisstaadium, mida sageli määratakse perioodina, mis kulgeb pärast temperatuuri langust 80 % -ni maksimaalväärtusest.

Põlengu erinevate staadiumide temperatuurikõver normaalse ventilatsiooni korral ruumis on antud joonis 9.4



Joonis 9.4 Soojuse eraldumiskiiruse sõltuvusena ajast väljendatud ruumitulekahju areng.

Põlengu kasvustaadium

Alguse-ja kasvustaadium võib olla väga erineva ajapikkusega, alates sekundi murdosast, kuid sageli ka ööpäevi.

Põlengu arenedes süttib järjest veel süttimata materjal. Põlengu kasvu kiirus sõltub paljudest teguritest, nagu põleva materjali keemilised ja füüsikalised omadused ja hulk, jne. Põleva materjali keemilised omadused avalduvad materjali keemilises koostises, materjali tuleohtlikkuses aga ka põlemissaaduste omaduste kaudu.

Füüsikalisi omadusi iseloomustavad algtemperatuur, põleva pinna asend (horisontaalne, vertikaalne), eseme paksus ja soojusjuhtivus. Ruumi tingimuste all mõistetakse õhu koostist, temperatuuri, ventilatsiooni, õhurõhku jne. Mida tuleohtlikum on põlev materjal, seda kiiremini tuli levib ja soojust tekib.

Kuigi keskmine temperatuur on madal, võib põlemisvõõndis ja selle ümber olla temperatuur paiguti kõrge. Kasvuperioodi jooksul kasvab tuli selle punktini ja üle selle, kus vastastikune toime ruumi piiretega muutub oluliseks.

Temperatuuri tõus on seda suurem, mida piiratum on ruumi suurus. Selles staadiumis hapnikusisaldus märgatavalt ei vähene. Põlemissaadustest tekib veeaur, süsihappegaasi ja mõningal määral ka väävel-dioksiidi ning süsinikmonoksiidi. Leegi temperatuur on üle 500°C, kuid ruumi keskmine temperatuur on suhteliselt madal, keskmise temperatuuriga 100°C piires ja üksikute kuumade tsoonidega. Olulist osa hakkab mängima konvektsioon, mis avaldub kuumade gaaside tõusuga lae alla ja sealt jaheda õhu allasurumises.

Alg- ehk kasvustaadiumil tekkinud soojusenergia akumulēerub ruumis, mille tõttu kuumenevad ruumis olevad materjalid, mis viib paratamatult täielikult arenenud põlengu faasini.

Esimese staadiumi kokkuvõttena võib pakkuda selle kulgemiseks järgmisi stsenaariume:

1. tuli võib ära põleda, ilma et ta teisi põlevaidd esemeid kaasa haaraks, seda eriti siis, kui süttinud ese paikneb omaette.
2. Kui ventilatsioon pole korralik, võib tuli kustuda või jätkata põlemist väga väikese kiirusega, mille määrab hapniku kättesaadavus (olukord, mis võib viia tule tagasitõmbumiseni).
3. Kui kütust on küllalt ja ventilatsioon hea, võib tuli areneda kogu ruumi haaravaks põlenguks, kus kõik süttivad pinnad on tulest haaratud.

Pistleek

Üleminekuhetke kasvustaadiumist väljakujunenud põlenguks (ajahetk esimese ja teise põlengustaadiumi vahel) nimetatakse pistleegiks (tule täislahvatus / flash over). Selle vältel levib tuli kiiresti lokaalse põlengu kohast ruumi kõikidele süttivatele esemetele.

Pistleek on väga lühike ajavahemik (vt joonis 9.4) põlengu kasvustaadiumi lõppjärgu ja väljakujunenud ehk pistleegijärgse põlengustaadiumi vahel. Ta on vahelüli kahe põlengustaadiumi vahel, mille lõpus on kõik ruumis olevad põlevad materjalid on süttinud.

Tule täislahvatus (flash over) tekib siis, kui vajaliku õhuhapniku kontsentratsiooni olemasolu korral gaasi ja õhu segu temperatuur saavutab isesüttimise temperatuuri. Selle tagajärjel süttivad põlevgaasid korraga kõikidel pindadel. Üldiselt on selleks vajalik, et ülemise gaasikihi temperatuur saavutaks kuni 600°C ja ruumi keskmine temperatuur jääb 350-500°C vahele. Kõigil elaval, kes ei ole jõudnud ruumist põgeneda enne tule täislahvatust, on vähe lootust elama jääda. Tule täislahvatuse (pistleegi) teket mõjutavad mitmesugused tegurid. T ei tekki väga pikkades (koridorid) ja suurtes ruumides, kus praktiliselt on ebatõenäoline, et kogu ruumi ulatuses saavutaksid põlevgaasid üheaegselt süttimiseks vajaliku isesüttimise temperatuuri. Tule täislahvatuse

(pistleegi) teke on iseloomulik ruumides suurusjärgus kuni 100m³, kuna põlengu käitumine pikkades ja suurtes (V>1000m³) ruumides sõltub suurel määral ruumide geomeetriast ning senini pole nende jaoks välja töötatud ühtseid mudeleid.

Tule täislahvatus (pistleek) võib tekkida vähema kui 10 minuti jooksul peale süttimist. Seepärast on tule tõrje ennetustöös oluline pikendada aega pistleegi tekke võimaluseni. Pistleegi tekke kiirus sõltub seinamaterjali soojusjuhtivusest ja soojusmahtuvusest. Mida parem on seinte soojusisolatsioon ja väiksem soojusmahtuvus, seda kiiremini tekib põlengu korral pistleek. Uurimused on näidanud, et aeg pistleegini on otseselt proportsionaalne seinamaterjali soojusjuhtivuse ruutjuurega. Aja pistleegi tekkeni sõltuvus seinamaterjali tihedusest on toodud tabelis 9.2.

Tabel 9.2 Pistleegi tekkeks kulunud aja sõltuvus seinakattematerjali tihedusest

| Materjal | Tihedus. kg /m ³ | Aeg pistleegini, min |
|--------------|-----------------------------|----------------------|
| Tellis | 1600 | 24 |
| Kergbetoon A | 1360 | 23 |
| Kergbetoon B | 800 | 17 |
| Kiudplaat | 300 | 7 |

Praktiline raskus ruumis pistleegi tekkimise tõenäosuse kalkuleerimisel seisneb põlemisel eralduva soojushulga määramisel. Pistleegi tekke võimalust kalkuleeritakse teatud tüüpiliste mööblielementide põlemisel eralduva soojushulga võrdlemisel pistleegi tekkeks vajamineva soojushulgaga. Pistleegiks vajamineva soojushulga kalkuleerimisel lähtutakse eeldusest, et pistleek saab tekkida kui temperatuur ruumi ülaosas on 400-600°C, keskmiselt 500°C, mis saavutatakse 20 kW/m² võimsuse korral põrandapinna kohta. On leitud empiiriline valem, mille järgi pistleegi tekkeks vajaminevat soojushulka arvutatakse

$$Q = 610 \cdot (h_k \cdot a_s \cdot a_v \cdot h_v)^{1/2},$$

kus Q on pistleegi tekkeks vajalik soojuse hulk, kJ/s või kW,

h_k – piirete (seinad, lagi, põrand) soojusjuhtivus, kW/m² • 0K

a_s – kogu ruumi (väljaarvatud ventilatsioonivad) pindala, m²,

a_v – ventilatsioonivade pindala, m²,

h_v – ventilatsioonivade kõrgus, m.

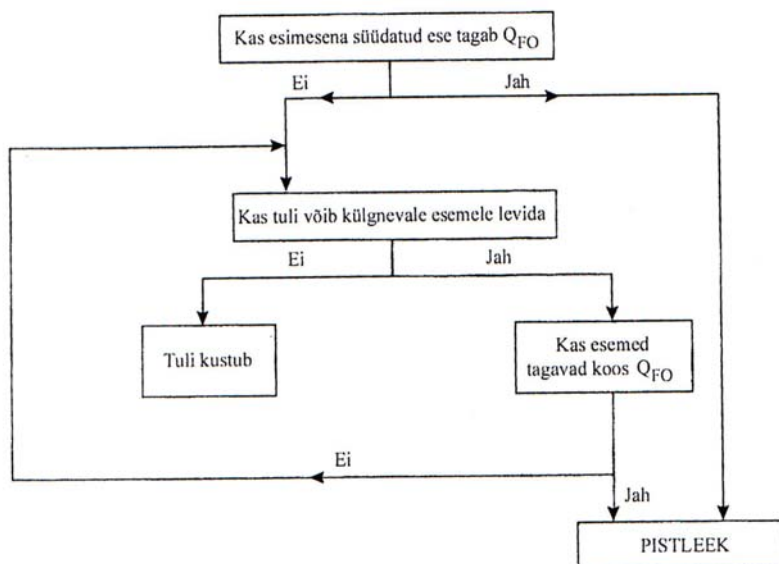
$$h_k = k/d,$$

kus k on piirdematerjalide soojusjuhtivus, kW/m²

d – piirdematerjali paksus, m.

Näiteks 13 mm kipsplaadiga vooderdusel $k/d = 0,014$ ja 16 mm plaadi korral 0,011.

Pistleegi vältimise võimalustest on rakendatav ventilatsioon, mille abil ülikuumad gaasid lastakse ruumist välja. Ventileerimine toimub kas loomulikult või sundventilatsioonina, kasutades vastavaid mehaanilisi seadmeid – ventilaatoreid. Võib toimuda ka põlengu endaventilatsioon kui katus põleb läbi ning tekkinud avade kaudu väljuvad kuumad gaasid keskkonda. Ventilatsiooni abil vabanetakse liigsest soojusenergiast ja temperatuur langeb. See väldib ehituslike tarindite kokkuvarisemise ja pidurdab põlengu levikut. Teisest küljest on tänapäeva ehitustehnilised võtted loonud eelduse pistleegi tekkeks ja seda heade isolatsiooniomadustega materjalide kasutamise näol. Hästi isoleeritud hooned ja ruumid säilitavad soojusenergiat ja takistavad soojuse ülekannet, mis aga vähendavad pistleegi tekkeks kuluvat aega. Joonisel 9.5 on kujutatud ruumis tekkiva pistleegi skeem.



Joonis 9.5 Ruumis tekkiva pistleegi skeem. Q_{FO} (kW) on soojuse eraldumiskiirus, mis on vajalik lae all kuuma kihi tekitamiseks, mille temperatuur on ligikaudu 500 °C

Pärast tule täislahvatust (pistleeki) põleb ruumis iga süttiva eseme pind ja soojuse eraldumiskiirus saavutab maksimaalse väärtuse, tekitades kõrge temperatuuri (joonis 9.4) Tavaliselt on see temperatuur umbes 1100 °C., kuid teatud tingimustes võib see olla palju kõrgem. Aeg-ajalt on temperatuur tõusnud 1300... 1400 °C, selle juures sulab isegi tellise pind. Need temperatuurid püsivad seni, kuni kütuse ära kasutamise tagajärjel süttivate lendosiste moodustumine väheneb.

Väljakujunenud põlengu tingimustes mõjutab selline temperatuur hoone ehituslikke elemente nii, et nad võivad puruneda. Konstruktsioonielementide purunemine võib põhjustada lokaalse või isegi kogu konstruktsiooni kokkulangemise. See kehtib ka ruumi iga piirde kohta, on ta siis kandekonstruktsioon või mitte, mis võib puruneda ning tuli saab levida kõrvalasetsevatesse ruumidesse.

Sel põhjusel tekkiski hoone tuletõkkesektsioonideks jagamise konseptsioon, mille eesmärk on panna paika selline maksimaalne rivist väljamineku piir, mida tööstus- või kaubandusettevõtte välja kannatab. Hoone jaotatakse tuletõkkesektsioonideks, mis on eraldatud sobivat tulekindlust omavate seinte või tõketega. Tulekindlust mõõdetakse tavakohaselt ajaga, mis konstruktsioonielemendil standardpõlengutestis purunemiseks kulub.

Väljakujunenud põlengu staadiumis, peale tule täislahvatust (pistleeki) soojusenergia vabanemise kiirus jõuab maksimumini ja oht naabruses olevatele ruumidele on väga suur. Selles staadiumis on põlengusse haaratud kogu ruumis olev põlev materjal. Väljakujunenud põlengu staadiumi kestus sõltub suurel määral põlemismaterjali ja õhuhapniku hulgast. Kuuma gaasilised põlemissaadused tõusevad lae alla ja mööda trepi või liftišahte ülemistele korrustele, surudes jahedamad õhukihid allapoole.

Ülikuumade gaaside juhuslikul sattumine hingamisteedesse põhjustab pöördumatuid kahjustusi, mis sageli on letaalsed.

Kui hapniku kontsentratsioon õhus väheneb piirini (<14%), taandub aktiivne põleng hõõgumiseks, et vähimagi hapniku juurdetulekul uuesti lahvatuda. Sisetulekahjul hoonetes võib aktiivne põlemine kesta keskmiselt tunnist kuni mõne tunnini.

Hõõgumise faas

Kui põlev ruum on piisavalt õhukindel, siis tekib olukord, kus põlemiseks on ära kasutatud kogu kättesaadav hapnik ning leegiga põlemine katkeb. Sel juhul on aktiivne põlemine taandunud passiivsesse nn hõõgumise faasi. Tema iseloomustab ruumi täitumine tiheda suitsuga (nt süsiniku oksüdatsioon peatub elementaarse süsiniku juures : $C^{(-4)}H_4 \rightarrow C^{(0)}O \rightarrow C^{(+2)}O \rightarrow C^{(+4)}O_2$), kuid kõrge temperatuur püsib üle 600 °C, mille juures toimub süttiva materjali edasine termiline lagunemine, metaani ja vesiniku teke, mis võivad tekitavad ülerõhku määral, mis võib avaldada kahjustavat toimet ehituslikele tarinditele. Need termilise lagunemise gaasid lisanduvad juba varem kõrgel temperatuuril olevatele põlevgaasidele. Selles olukorras puudub põlengu jätkamiseks vaid üks põlemiseks vajalik tingimus – hapnik.

Hapniku jätkuval puudumisel võib hõõgumine ka täielikult kustuda, sest soojuskaod ületavad soojuse tekke.

Kuigi paljude poorsete materjalide (turvas, saepuru, puuvill jne.) hõõguv põlemine võib kesta looduses isegi nädalaid ning kuid. On juhtumeid, kus suvel süttinud kõrgrabasid kustutavad alles lakkamatud sügisvihmad.

Tagasitõmme

Kui põleng on hapniku puudusest tingitud ebasobivates tingimustes ning ruumi täitvate põlevgaaside temperatuur püsib kõrgena (üle 500...600 °C), võib värske õhu juurdevoolule järgneda kogunenud põlemata gaaside ja kütuseaurude kiire põlemine (tule järellahvatus), mis tekitab tagasitõmbe (backdraft).

Väljakujunenud põlengu staadiumis võib hõõgumise ja tagasitõmbe situatsioon tekkida juhtudel kui põlemise eeldustest on vaid täitmata vajalik hapniku sisaldus põlevsegus (kütuse auru ja õhu segu). Tagasitõmmet nimetatakse ka põlevgaaside plahvatuseks (tule järellahvatus), millel võivad olla suured purustavad tagajärjed.

Tagasitõmbe eeldust iseloomustavad järgmised näitajad

- ▶ suitsu paiskumine hoone kõikidest avadest
- ▶ must suits muutub hallikaks-kollaseks
- ▶ leeke on vähe või need üldse puuduvad
- ▶ aknad on tugevasti suitsunud
- ▶ suits paiskub hoonest pahvakutena, vahepealsete intervallidega
- ▶ helid on summutatud
- ▶ järsk õhu liikumine seespool peale avade tegemist

Tagasitõmbe ohtu saab vältida oskusliku ventileerimisega ülalt, lastes välja kuumad gaasid.

Seega võib olla põlengu teises väljakujunenud staadiumis kaks ohtlikku tulelahvatust : tule täislahvatus (pistleek) ja tule järellahvatus, mis võib tekkida hõõgumisfaasiga seenduvalt.

Põlengu taandumisstaadium

Taandumisstaadiumi määratletakse perioodina, mis algab pärast temperatuuri langust 80 %-ni maksimumväärtusest.

Temperatuuri langedes põlemise kui keemilise reaktsiooni kiirus väheneb kiiresti, kuna põlevaine lenduvad komponendid on ära põlenud. Seega hakkab põlemiseeldustest domineerima põlevaine defitsiit. Intensiivne leegiga põlemine lakkab, järele jääb hõõguv tuhaga kaetud mass. Lokaalselt võivad säiluda ka jahtumise faasis kuumad kolded, mis sobival tingimustel võivad areneda põlenguks. Seepärast jälgitakse ja kontrollitakse ka kustunud põlengut veel mõnda aega.

9.7 Tule levimine väljapoole ruumi

Leekide väljumine, mis väljakujunenud põlenguga enamasti kaaneb, ei seisne üksnes tule levimisel ülemistele korrustele, mille käigus haaratakse tõenäoliselt tulle ka süttiv välisvooderdis, vaid on ohtlik ka väliskonstruktsioonelementide stabiilsuse seisukohalt.

Tule levimist ühest ruumist selle naaberruumidesse, nii et lõpuks oleks haaratud kogu hoone, on katselislt vähe uuritud.

Katsepõlengute vaatlus lammutamisele kuuluvates hoonetes on toonud sisse mõiste põlengu ruumala kasvukiirus, see on

$$dV_F / dt = k \cdot V_F \quad ,$$

kus

V_F on põlengu ruumala mingil ajahetkel. See näitab, et põleng kasvab eksponentsiaalselt (plahvatuslikult) eeldusel, et kütusekiht on ühtlane.

Samasugune oletus tehti põlengu pindala kohta, kui käsitleti põlengu kasvu ruumis.

Uuritud on tule levimist ruumist koridori. Selle korral väljuvad leegid ja kuumad gaasid pärast tule täislahvatust (pistleeki) põlevast ruumist ja süütavad seinakatte ning lae (kui see on süttiv) ja kuumutavad koridori alumise osa süttivad pinnad kuni süttimistemperatuurini. Oluline osa põlengu levimisel on koridoris olevatel vaipadel (kui on). Koridoris tekkinud tule täislahvatus (pistleek) kitsendab edasist õhu juurdepääsu algse põlengu ruumi, mis põhjustab kütuserikka põlemise, mistõttu tekkiva suitsu hulksuureneb. Neis oludes pikeneb laealune leek oluliselt ja põlemata gaasid võivad õhuga segunedes hakata väga ägedalt põlema. See koht võib tõenäoliselt olla lähteruumist küllalt kaugel, näiteks seal, kus koridor suubub trepikotta.

Tuli võib lähteruumist levida ka teist teed pidi, näiteks ruumi piirded võivad pikka aega kestnud põlengu tagajärjel puruneda, tuli võib tungidaka läbi kommunikatsioonisahtide, kus kulgeb elektrijuhtmestik või veetorustik. Sellist tule levimist suurendab positiivne rõhkude vahe, mis on ruumis ülalpool neutraalasendit, see suunab leeki mõjusalt läbi ruumi piiretes olevate pragude ja avauste.

Tule (leegi) konvektiivne ja kiirguslik toime võib purustada aknad ja süüdata korrus üleval pool süttivad materjalid.

Suhteliselt harva tuleb ette tule levik soojusülekandega läbi seinte, lagede, põrandate või nende kokkuvarisemise tagajärjel. Enamasti toimub tule levik ruumidega hoones ikka läbi avatud uste, lahtiste trepikodade ja šahtide, läbi kaitsmata avade ning põlevate materjalide kaudu. Isegi põlevast materjalist konstruktsioonidega hoones, näiteks kipsplaadiga kaetud või krohvitud puitsõrestikuga seintel ja puidust alustaladega põrandatel on kalkuleeritud 25-30 minutit tulekindlust kuni täielikult arenenud tulekahjuni. Kui seda tüüpi hooned on õigesti konstrueeritud ning temas olevad avad kaitstud, peab ta tulekahjule päris pikka aega vastu ja kaitseb ülejäänud hoonet tule leviku eest.

Tuli võib levida nii horisontaalselt kui ka vertikaalselt kaugemale oma süttimise kohast, teistesse ruumidesse, kus aga leidub põlevat materjali. Kuumenenud pürolüüsiproduktid segunevad õhuhapnikuga väljaspool hoonet, kus nad süttivad ja põlevad. See põhjustab laiaulatusliku tule liikumise mittepõlevate lagede all, mööda välisseinu ning läbi vertikaalsete avada. See on peamine viis tule levikuks koridorides, läbi trepikodade ja šahtide. Koridorides ja trepikodades olevad viimistlusmaterjalid, mis ise ei pruugigi olla võimelised tuld levitama, kuumutatakse, mil tekkivad põlevad lagusaadused - pürolüüsiproduktid. Nende süttimine omakorda annab leegile intensiivsust ja võimsust. Täielikku arengufaasi jõudnud tuli võib väga kiiresti levida naaberruumidesse ja kõrvalehitustesse, kui puuduvad tulekindlad tarindid. Tih-tipeale laieneb põleng eksponentsiaalselt - plahvatuslikult.

Kui pistleek on toimunud juba üheski ruumis, siis on otsekohe ohus ka kõik ülejäänud hoone osad, rääkimata hoones viibivatest elanikest. Põlengu leviku korruselt korrusele hoone väliselt ei ole sageli esinev, kuid ka seda juhtub. Aknaklaasid purunevad temperatuurivahemikus 280-320°C, aga juba ka madalamatel temperatuuridel. Risk tule levikuks kõrgematele korrustele väliselt on suurem kõrghoonete puhul. Mõningad konstruktsiooni osad, nagu rõdud ja teised väljaulatuvad elemendid vähendavad välispidise tule leviku riski kõrghoonetes.

9.8 Soojuse ülekanne

Soojust defineeritakse energia vormina, mille tekitab molekulide liikumine, mis on väikesed aineosakesed, millest enamik aineid koosneb. Soojus avaldub kolme nähtusena: (a) temperatuuri muutusena; (b) aine füüsikalise oleku muutusena või (c) aine keemilise identiteedi muutusena. Kui need protsessid toimuvad, siis soojust kas absorbeeritakse või eraldub soojus

Kui aine põleb, nimetatakse reaktsioonisoost põlemissoojuseks.

Õige soojuse kontroll on paljudes tootmisprotsessides suure tähtsusega. Põlemisprotsessidel, nagu söe, bensiini, kütteõlide, puidu, loodusliku gaasi jpm. põlemine, eralduva soojuse kasutamine on suure tööstusliku tähtsusega.

Põlemisel ja teistel keemilistel reaktsioonidel eralduva soojuse õige kontroll on äärmiselt tähtis ka põlengu kontrollimisel. Põlengud jätkuvad iseeneslike nähtustena ainult juhul, kui eksotermilisel põlemisreaktsioonil on eraldunud küllaldaselt soojust nii, et see asendab põlevat tikku või mõnda muud süüteallikat. Samamoodi, põlenguid ei saa kustutada enne, kui kasutatakse mõnda vahendit soojuse vähendamiseks või eemaldamiseks.

Soojust kantakse üle ühelt materjalilt teisele või ühest kohast teise kohta kolmel sõltumatu viisil: juhtivuse, konvektiooni ja kiirguse teel. Need viisid on väga olulised tule leviku mõistmiseks.

Juhtivus

Höbelusika vars kuumas kohvis kuumeneb kiiresti, kuigi varre puudutatav osa kohviga otseselt kokku ei puutu. Soojuse ülekanne kahe või enama objekti vahel – kohvilt lusikale ja lusikalt sõrmedele, nimetatakse juhtivuseks.

Iga materjal juhib mingil määral soojust, kuid ainete omadus soojust juhtida erineb suurel määral. Kõige paremini juhivad soojust metallid nagu hõbe, vask, raud ja alumiinium. mittemetallid nagu klaas ja õhk ei juhi hästi soojust.

Konvektioon

Soojus võib üle kanduda aine ühest kohast teise või ka kahe või enama aine vahel nende koostisosade segunemise tulemusena. See juhtub näiteks siis, kui me lisame külma koort kuumale kohvile või kui soojendame pliidil suppi. Segunemise tulemusena toimuvat soojuse ülekanne aine sees või erinevate ainete

vahel nimetatakse konvektsiooniks.

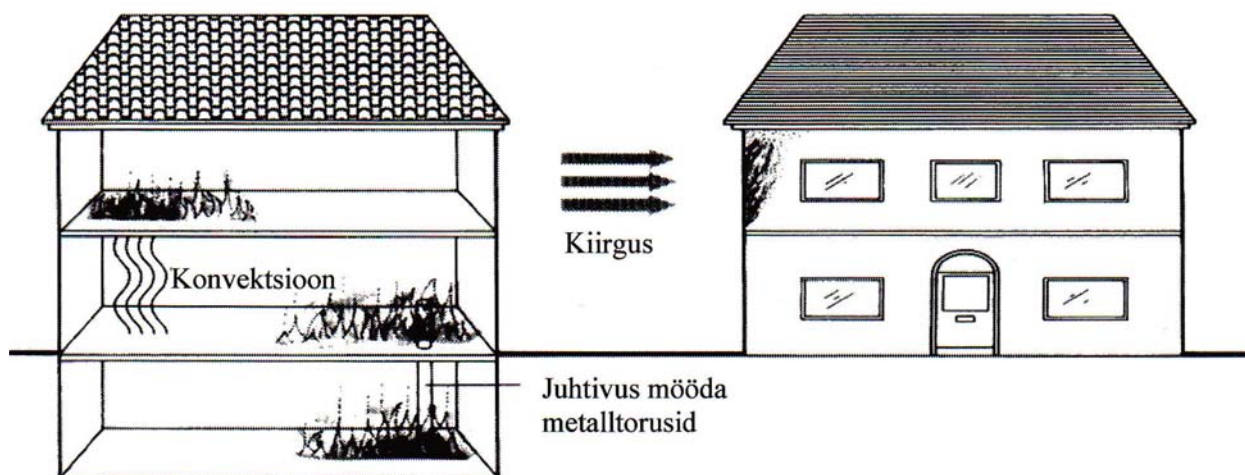
Konvektsioon on vastutav sooja õhu tsirkulatsiooni eest soojusallikalt suhteliselt külma ruumi. Võib-olla olete kuulnud, et soojus tõuseb ülespoole. Tegelikult tähendab see seda, et soe õhk tõuseb ülespoole. Kuna õhk pärineb soojaventiilist, tõuseb ta üles lae poole, sest ta tihedus on väiksem kui külmal õhul. Jahe õhk laskub sooja õhu kohale ning, olles soojenenud, tõuseb samuti lae poole. Soe ja külm õhk vahetavad sel viisil kohti, tekitades ruumis õhuvoolud. Konvektsiooninähtus esineb seetõttu, et ainele mõjub gravitatsioon. Kui gravitatsioon võrdub nulliga nagu näiteks avakosmoses, ei saa konvektsiooni esineda ilma, et seda kunstlikult esile kutsutaks. Kui tuli põleb Maal, transporditakse põlemisproduktid konvektsiooni tõttu leegist eemale ja nad hajuvad ümbritsevas atmosfääris; nullgravitatsiooni puhul jäävad põlemisproduktid põlemistsooni, kus nad varsti leegi kustutavad.

Kiirgus

Kujutage ette laes rippumas 200 W elektrikirni. Lülitades valguse välja ja hoides käsi pirni all, tunnete soojust. See soojuse ülekanne pinnilt meie kätele ei saa toimuda konvektsiooni tõttu, sest soojad õhumassid tõusevad ülespoole. See ei saa toimuda ka juhtivuse tõttu, sest õhk pirni ja meie käte vahel on mittemetall ja seega halb soojusjuht. Kolmas viis soojuse ülekandeks on kiirgus. Erinevalt juhtivusest ja konvektsioonist võib kiirgus esineda ka siis, kui puudub materiaalne kontakt objektide vahel. See mehhanism on vastutav Maa soojendamise eest Päikese abil, kusjuures soojus liigub läbi maailmaruumi.

Kõrgetel temperatuuridel kiirgavad kõik kehad soojust. Kui keha temperatuur on üle 500°C, muutub kiirgus nähtavaks. Põlevad leegid, hõõguv süsi ja sulametall on selliste materjalide näiteks, mis on nii kuumad, et kiirgavad nähtavat kiirgust. Kuumad kehad kiirgavad ka alla 500°C temperatuuril, kuid see on infrapunane kiirgus, mida me ei näe.

Nagu näitab joonis 9.6, aitavad juhtivus, konvektsioon ja kiirgus kaasa vabalt põlevate tulede püsimisele ja levikule; kuid põhimõtteliselt on vastutavad konvektsioon ja kiirgus. Konvektsioon aitab loomulikult kaasa külma ja kuumade õhu segunemisele kogu põlemisruumis. Kui kuum õhk tõuseb ülespoole, kantakse soojus üle põlemisele kaasatud materjalile. Kui see materjal kuumeneb küllaldaselt, siis ta süttib. Samal ajal voolab põlemispiirkonda kuumade õhu asemel jahe õhk. See liikumine on turbulentsne ja seda mõjustab oluliselt külmade ja kuumade gaaside tiheduste erinevus. Kiirgus mõjustab tule levikut soojuse ülekande teel, sageli lateraalselt s.o tuli kandub põlemistsoonist üle ümbritsevale materjalile.



Joonis 9.6 Juhtivus, konvektsioon ja kiirgus aitavad kaasa tule levikule. Vasakul asetsevas hoones on põleng kandunud juhtivuse teel mööda metalltorustikku keldrist esimesele korrusele. Konvektsiooni teel on põleng kandunud teisele korrusele ja radiatsiooni teel kõrval paremal asetsevasse hoonesse.

Soojuse ülekanne võib mõjutada ka tuletõrjute –päästjate tööd. Tervistkahjustavalt mõjuvad nii kuum õhk kui eriti soojuskiirgus.

Soojuskirguse ohtlike tagajärgede hindamisel on vaja arvesse võtta järgmisi tegureid:

- ▶ soojuskirguse särituse ja soojuskahjustuste omavaheline suhe ;
- ▶ kaitsevahendite mõju soojuskahjustuste tagajärgedele .

Teatud juhtudel võib inimesele surmavaid soojuskahjustusi tekitada kokkupuude temast üle liikuvast põlemisrindega (nt gaasipilve põlenguga kaasnevad soojuskahjustused).

Soojuskiirguse tagajärgi iseloomustatakse põletushaavade raskusastmete abil. Eristatakse esimese, teise ja kolmanda astme põletushaavu. Põletushaavade ohtlikkus sõltub sellest, kui suur nahapind ja kui sügavale on saanud soojuskahjustusi.

Soojuskahjustused tekivad siis, kui nahakudede temperatuur tõuseb 9 kraadi võrra. Kahjustuste raskus sõltub kui sügaval kudedes tõuseb temperatuur 9 kraadi võrra. Ollakse seisukohal, et kui see toimub epidermis ($\delta = 0,12$ mm), on tegemist esimese astme põletushaavadega. Kui selline temperatuuritõus leiab aset dermas ($\delta = 2$, mm) tekivad teise astme põletushaavad. Kudede kuumenemisega sügavamal kui 2 mm kaasnevad kolmanda astme põletushaavad.

Soojuskahjustuste tagajärjel võib inimene hukkuda. Üldtunnustatud on seisukoht, et hukkamise oht kaasneb teise ja kolmanda astme põletushaavadega.

On otsene seos põlenud naha pindala ja hukkamise tõenäosuse vahel. Põletushaavade tagajärjel hukkamise tõenäosus sõltub ka ohvri vanusest.

Põletushaavade tagajärjel hukkamise tõenäosuse väljaarvutamiseks on välja töötatud erinevad probit-suhted erineva astme põletushaavade jaoks. Nende muutujate aluseks on soojuskiirguse doos.

Paljal nahal võivad tekkida soojuskahjustused juba soojuskiirgusest, mille intensiivsus ületab 1 kW/m^2 . Riietus võib teatud määral kaitsta soojuskiirguse eest, kuid põlema süttinud riietus võib oluliselt raskendada soojuskiirguse tagajärgi. Tule tõrjute-päästjate tavalises kaitseriietuses võib töötada ca 5 kW/m^2 soojuskiirguspiirkonnas, päästetehnika võib asuda piirkonnas kuni 15 kW/m^2 (tabel 9.2).

Termiline radiatsioon. (Soojuskiirgus)

Tuleohtliku gaasipilve süttimise kõikidel juhtudel [lombituli, pahvaktuli, jugatuli(leektuli) või tulekera (BLEVE)] on tegemist konvektiivse soojusvahetusega ja põlenguleegist lähtuva soojuskiirgusega. Suurte põlengute korral on soojuskiirgus peamine ohuallikas ümbruskonnale, tekitades inimestele põletushaavu, põhjustab sekundaarseid põlenguid ja nõrgestab ehitiste konstruktsiooni elemente (tabelid 9.2...9.7). Termiline radiatsioon (soojuskiirgus) on elektromagnetiliste lainete voog lainepikkuste $2\text{--}16 \mu\text{m}$ (infrapunane) piirkonnas. Termiline radiatsioon summeerub kiirgavate ainete (nt H_2O , CO_2) ja hõõguvate väikeste süsinikuosakeste (tahn) osakiirgusest. Suurim termilise radiatsiooni mõju on tulekeral (BLEVE) ja lombitulel. On mitmeid soojuskiirguse mõjualade määramismeetodid. Üks neist on programm ALOHA.

Tabel 9.2 Termilise radiatsiooni (soojuskiirguse) toime.

| Soojuskiirguse intensiivsus, kW/m^2 | Toime kirjeldus |
|--|---|
| 37,5 | Piisav protsessitehnika hävitamiseks, minimaalne energia puidu süttimiseks lühiaegsel ekspositsioonil. |
| 12,5 | Puidu süttimine, plasttorude sulamine. |
| 9,5 | Põletustunde piir peale 8 sekundilist toimet, teise astme põletus peale 20 sekundilist toimet. |
| 4,0 | Põletused 8 sekundi jooksul, teise astme põletused pikemaajal ekspositsioonil, surmajuhtumeid ei esine. |
| 1,6 | Ei põhjusta suuri ebameeldivusi ka pikemaajal ekspositsioonil. |

Tabel 9.3 Põletuse tekkimise eksponeerimise aeg.

| Radiatsiooni intensiivsus, kW/m ² | Põletuse tekke aeg, s |
|--|-----------------------|
| 1,58 | 60 |
| 2,33 | 40 |
| 2,90 | 30 |
| 4,73 | 16 |
| 6,94 | 9 |
| 9,46 | 6 |
| 11,67 | 4 |
| 19,87 | 2 |

Tabel 9.4 Termilise radiatsiooni (soojuskiirguse) toime.

| Radiatsiooni intensiivsus, kW/m ² | Valu tekke aeg, s | Teise astme põletuse tekke aeg, s |
|--|-------------------|-----------------------------------|
| 1 | 115 | 663 |
| 2 | 45 | 187 |
| 3 | 27 | 92 |
| 4 | 18 | 57 |
| 5 | 13 | 40 |
| 6 | 11 | 30 |
| 8 | 7 | 20 |
| 10 | 5 | 14 |
| 12 | 4 | 11 |

Tabel 9.5 Lubatud termiline radiatsioon

| Radiatsiooni intensiivsus, kW/m ² | Kahjustuse kirjeldus |
|--|---|
| 1,6 | Lubatav tase pikaaegsel eksponeerimisel. |
| 4,7 | Kahjustus tekib mõnede minutite jooksul kaitseriietusega inimestel. |
| 6,3 | Ühe minuti jooksul võib tekkida kaitseriietusega inimestel I astme põletused. |
| 9,5 | Mõnede sekundite jooksul võivad tekkida kaitseriietusega inimestel I astme põletused. |

Tabel 9.6 Struktuuri kahjustuste kriteeriumid

| Radiatsiooni intensiivsus, kW/m ² | Kahjustuse kirjeldus |
|--|---|
| 37,5 | Piisav kahju protsessitehnikale (teraskonstruktsioonid ja -seadmed) |
| 25,0 | Minimaalne energia puidu leegita süütamiseks |
| 12,5 | Minimaalne energia puidu leegiga süütamiseks, plasttorude sulamine |

Tabel 9.7 Erinevad termilise radiatsiooni (soojuskiirguse) piirangud seadmetele ja struktuurielementidele

| Termilise radiatsiooni intensiivsus, kW/m ² | Piirangu kirjeldus |
|--|--|
| 38 | Intensiivne toime laomahutitele |
| 12,5 | Intensiivne toime puidule ja plastmaterjalidele |
| 5 | Intensiivne toime päästetöötajatele |
| 37,5 | Intensiivne kahjustav toime protsessitehnikale |
| 25 | Intensiivne puitu kiirelt süütav toime |
| 12,5 | Intensiivne puitu süütav toime |
| 14 | Normaalse puitehitise vastupidavuse tase |
| 10 - 12 | Taimse materjali süttimine |
| 30 | Puidu iseeneslik süttimine |
| 15 | Puidu süttimine |
| 20 | Kütteõli süttimine 40 sekundi jooksul |
| 10 | Kütteõli süttimine 120 sekundi jooksul |
| 18 - 20 | Kaabli isolatsiooni degradeerumine |
| 12 | Plast sulab |
| 37,5 | Seadmete hävimine |
| 9 | Seadmete hävimine – konservatiivne suurus, mida kasutatakse süsteemi planeerimise signaalsuurusena |

9.9 Suitsu tekkimine ja liikumine põlengutel

Põlengul tekkiv suits on määratletud kui õhus olevate tahkete ja vedelate osakeste ning gaaside kooslus, mis on eralduvad materjali pürolüüsil või põlemisel koos kaasahaaratud või muul viisil massiga segunenud õhuga (National Fire Protection Association, 1993).

Suurimat ohtu kujutab põlengu korral inimesele siiski pimenemise ja toksilisuse koosmõju. Statistika andmed näitavad, et üle 50% surmajuhtumitest tingib suitsu (tahkete kübemete) ja mürgise gaasi sissehingamine.

Väga üksikute eranditega moodustub igasugusel põlemisel kübemeline suits. Vähenenud nähtavuse tagajärjel on hoonest pääsemine raskendatud ja põlemissaaduste mõju alla sattuvate hoone asukate arv suureneb. Suits on väga keeruline osaliselt põlenud ainete segu, mõni neist osistest võib põhjustada inimesel joovet. See võib narkootiliste gaaside, näiteks süsinikmonooksiidi (vingugaasi) kõrge kontsentratsiooni puhul pikemaajase mõju tagajärjel tugevneda. Oluline on sissehingatud gaasi doos ehk annus, see on kontsentratsiooni ja aja korrutis. Kui doos ületab kriitilist väärtust (efektiivne doos, mis põhjustab teovõimetuse või surma), siis inimene tõenäoliselt abi saamata ei pääse. Kahjuliku mõju pikkus suureneb halva nähtavuse korral või kui põlemissaadused sisaldavad silma või hingamisteede ärritajaid.

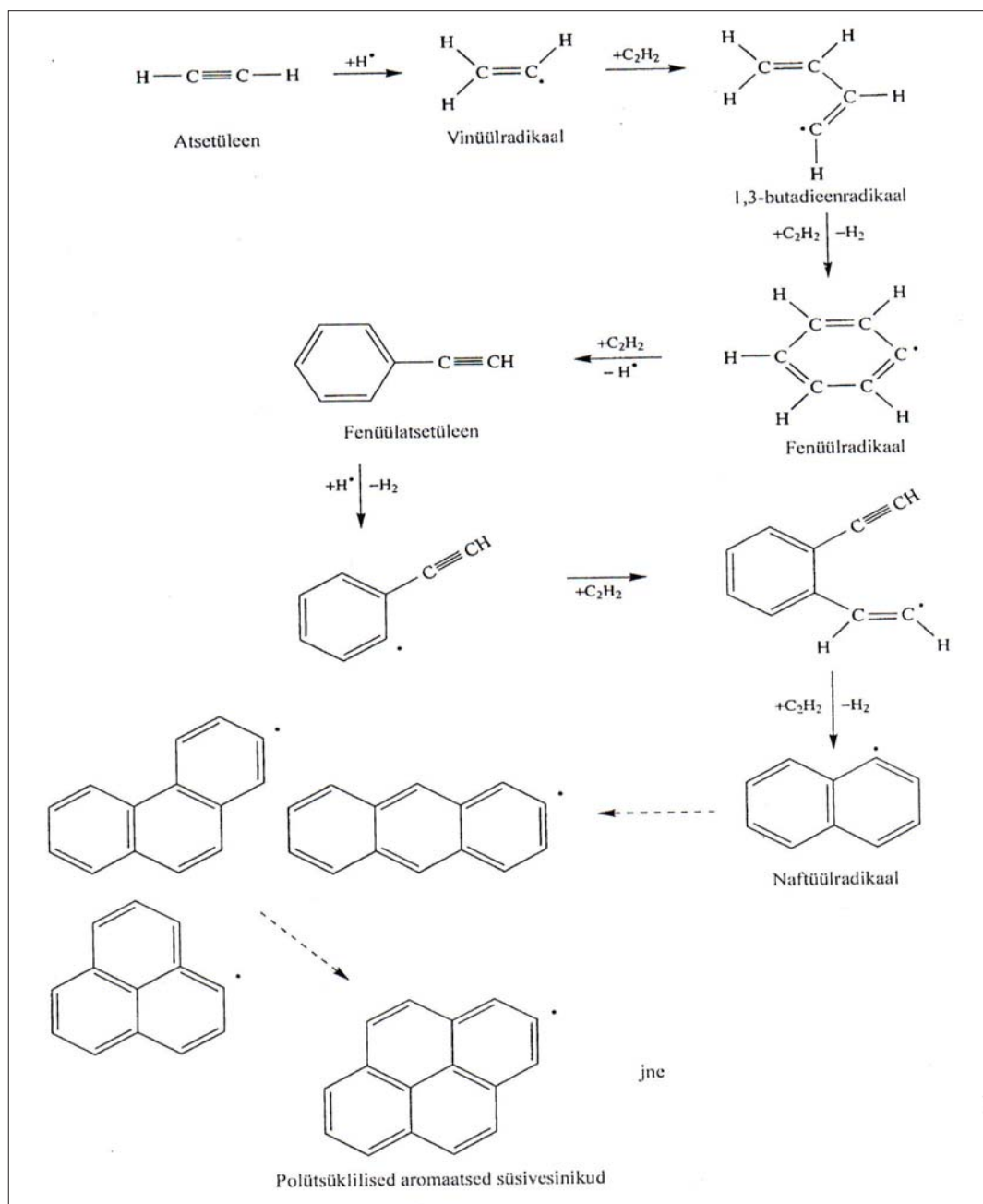
Kübemeline suits on mittetäieliku põlemise saadus. Ta tekib nii hõõgumisel kui ka leegiga põlemisel, kuigi osiste olemus ja tekkimisviis on üsna erisuguse. Hõõgumisel tekkiv suits sarnaneb sellele, mis saadakse siis, kui mis tahes süsinikmaterjal kuumutada temperatuurini, mille juures see hakkab keemiliselt lagunema ja moodustama lendosiseid. Jaheda õhuga segunedes suure molekulmassiga osised kondenseeruvad ja tekib aerosool (v/g), mis koosneb väikestest tõrva tilgaketest ja kõrge keemistemperatuuriga vedelikest. Seisva õhu korral need tavaliselt liituvad, andes osakesed, mille keskmine läbimõõt on 1 µm (mikromeeter). Sadenedes jätavad nad pinnale õlise jälje.

Leegiga põlemisel tekkiv suits on oma olemuselt erisugune ja koosneb peaaegu täielikult tahketest osistest. Kuigi väike osa neist võib tekkida suure soojusvoo tingimustes tahkise ablatsiooni (ablatsioon – aine lendumine kuumas gaasivoolus asuva tahke keha pinnalt) tagajärjel, moodustub enamik neist mittetäieliku põlemise ja kõrgtemperatuursete pürolüüsireaktsioonide tagajärjel gaasifaasis, kus on madal hapniku kontsentratsioon. Kübemeline aine võib tekkida isegi siis, kui põlev aine on gaas või vedelik.

Mõlemat liiki suits on vähemalt osaliselt põlev, kuna sisaldab põlemata või osaliselt põlenud kütuseauru, mis võib koos osakestega põhjustada teatud asjaoludel plahvatuse või plahvatusesarnase nähtuse.

Näide. Nn Chathami madratsipõleng, mille puhul latekskummist madratsid hõõgusid suures kaubalaos pikka aega. Sellega seoses muutus ohtlikuks tagasitõmme, st kiire põleng, mis tekib siis, kui kütuseaurude poolt rikkasse ruumi antakse õhku siis, kui sinna on kogunenud halva ventilatsiooni korral leegiga põlemise tagajärjel kütuserikas suits.

Väljakujunenud põlengu tingimustes muudetakse kütus stabiilseteks gaasilisteks saadusteks, kuid difusioonileegi puhul juhtub seda harva või ei juhtu üldse. Tüüpilise põlengu korral seondub segunemisega üleslükke tekitatud turbulentne voog, mille temperatuuri- ja kontsentratsioonigradient on küllaltki suur. Madala hapnikukontsentratsiooni piirkonnas võib osa lendosiseid läbida mitu pürolüüsireaktsiooni, mille tagajärjel tekivad küllastumata molekulid, sealhulgas atsetüleen (etüün), millega toimuvad neis tingimustes kvaasipolümerisatsioonireaktsioonid ning tekivad aromaatsed ühendid, millest lihtsaim on benseen (C_6H_6). Benseen on polütsükliiliste süsivesinike algosake, mis kasvades moodustab leegis tillukesi tahmakübemeid. Põgusa ülevaate suitsu moodustumise keemilisest mehhanismist annab joonis 9.7.



Joonis 9.7 Tahma moodustumise keemiline käik

Kõik need joonisel toodud astmed on pöörduvad ja kõik vahesaadused võivad oksüdeeruda, kuigi kord juba moodustunud aroomaanne tuum (C_6H_6) on kõrgel temperatuuril märkimisväärselt stabiilne ja vastupidav oksüdeerumisele. Tahmakübemete olemasolu annab difusioonileegile iseloomuliku kollase värvuse ja tagab kiirgussoojuskao mehhanismi.

Tahmaosakeste kontsentratsioon määrab efektiivse kiirgusteguri, mida on raske mõõta, kuid seda võib seostada tahma mahulise osaga, mis kujutab endast tahmakübemete all olevat leegi osa. Need väikesed osakesed (läbimõõt 10...100 nm) võivad tules oksüdeeruda, kuid kui temperatuur ja hapniku kontsentratsioon pole küllalt kõrged, nende suurus kasvab ja nad liituvad, andes küllalt suured osakesed, mis võivad leegi kõrge temperatuuri keskkonnast suitsuna välja pääseda. Suitsukübemed on tillukeste tahmaosiste liitumisel tekkinud anglomeraadid, mis moodustavad ahelaid ja kobaraid ja mis võivad kasvada suuruseni ligikaudu 1 μm . Kui nende suurus läheneb valguse lainepikkusele (0,3...0,5 μm), tekitavad nad valguse hajumise ja neeldumise koosmõjul läbipaistmatust ja vähendavad nähtavust.

Lähtekütuse keemiline koostis ja struktuur on oluliselt tähtsad. Vähesed puhtad kütused (nimelt süsinikmonooksid, formaldehüüd, metaldehüüd, sipelghape ja metanool) põlevad mittekirka leegiga ja ei tekita suitsu. Teised kütused annavad samades tingimustes põledes olenevalt keemilisest loomusest palju suitsu. Hapnikku sisaldavad kütused nagu etanool või atseton annavad palju vähem suitsu kui need süsivesinikud, millest nad tulenevad. Süsivesinike puhul suureneb suitsu tekkimine külghela lisandumisel (vrd. n-alkaanid ja isoalkaanid), küllastamatuse suurenemisel (vrd. alkaanid, alkeenid, alküünid) või aroomaatsuse suurenemisel

(vrd. alkaanid, aroomaatsed ja mitmetuumalised aroomaatsed ühendid).

Need tähelepanekud langevad puhaste kütuste osas kokku tahkiste suitsupotentsiaali vaatlustega.

Vaba põlemise tingimustes annavad hapnikku sisaldavad kütused nagu puit ja polümetüülmetakrülaad oluliselt vähem suitsu kui süsivesinikpolümeerid nagu polüetüleen ja polüstüreen. Viimasest kahest annab polüstüreen suurema suitsusaagise, sest selle polümeeri lenduv osa koosneb peamiselt polüstüreenist ja selle oligomeeridest, mis sisaldavad aroomaatses tuuma.

Suitsusaagis on tegelikult põlemistingimuste suhtes väga tundlik. Seda näitasid testid, mille korral varieeriti sundsoojusvoogu ja kütuse orientatsiooni ning lisaks võrreldi suitsu, mis tekib leegiga ja leegita põlemisel termilise lagunemise (pürolüüsi) puhul. Reaalse põlengu korral on võimalik igasugune orientatsioon ja sundsoojusvoog ületab pistleegijärgses staadiumis 30 kW/m².

Suurema tähtsusega on siiski asjaolu, et väljakujunenud põlengu korral reageerib kütuse lenduv osa kuumas atmosfääris, milles hapniku kontsentratsioon võib olla väga madal. Neis tingimustes võib suitsusaagis hea ventilatsiooni korral olla 4..6 korda, aga võib-olla isegi 10 korda ennustatust suurem. Teisest küljest võib intensiivne vaba põlemine hea ventilatsiooni tingimustes

(so pistleegieelses staadiumis) tekitada ennustatust vähem suitsu.

Põhitegur, mis määrab, kui kiiresti suits põlengualalt teistesse ruumidesse ja väljapääsuteele levib, on suitsu tekkekiirus. Materjali massipõlemiskiirust tuleb käsitleda koos selle suitsupotentsiaaliga D_0 :

$$D_0 = (D_{10} / L) \cdot (V / W_1) [(db/m) \cdot m^3/g],$$

kus W_1 on testi käigus aurustunud /põlenud materjali mass, g;

L on suitsu läbiva kiire optilise tee pikkus.

Optiline tihedus teepikkuse ühiku kohta (D_{10} / L [db/m]) seondub küllaltki hästi nähtavusega, kusjuures 1 db/m vastab nähtavusele 10 meetrit.

D_0 on optilise tiheduse ühikule meetri kohta vastav suitsu ruumala (s_0 närtavus 10 m), mille tekitab 1 g materjali (standardtestis). Ühikus oleva db/m kohta kasutatakse terminit „pimenemine“ (o_p).

Näiteks polüüretaanvahu suitsupotentsiaal (0,96 [$o_p \cdot m^3/g$]) on ainult 2...3 korda kiudplaadi, puitlaastplaadi ja kõva puitkiudplaadi omast suurem, kuid siiski ütleavad nende materjalide põlemisel saadud subjektiivsed muljed, et polüüretaan on suitsutekke poolest erinev. See mulje tekib vahtplasti põlengu kiire arenemise ja suure massipõlemiskiiruse tõttu, mis annab vastuvõtmatus koguses suitsu palju kiiremini kui tselluloosmaterjalid.

Igasugune materjal või materjalide kooslus, mille põleng areneb kiiresti ja mis põleb kiiresti, on eluohtlik.

Tähtis on, et korralik suitsuohu hinnang peaks sisaldama mingit tegurit, mille põhjal keelustada neid materjale, mis eraldavad kiiresti suitsu.

Inimesed võivad hoonepõlengus surra, kui nad pole suutelised ohutusse kohta jõudma. Pääsemistee kontekstis eristatakse pääsemistee komponente t_p (aega süttimisest kuni teadvustamiseni, et põleng toimub), t_a (aega teadvustamisest kuni päästeaktsiooni alguseni) ja t_{rs} (aega, mis kulub jõudmiseks suhteliselt ohutusse paika).

Kui $t_p + t_a + t_{rs} < t_u$,

kus

t_u on aeg süttimisest kuni eluks kõlbmatute tingimuste tekkimiseni, siis on pääsemine edukas. Kuigi t_p ja t_a sõltuvad oluliselt teadlikkuse astmest, mõjutavad suurust t_{rs} mitu tegurit, sealhulgas inimese väledus, hoone geomeetria ja asjaolu, kui palju on põlemissaadused inimesele mõju avaldanud. Eduka pääsemise võimalust saab suurendada, kui kindlustada hooned põlengu varajase avastamise vahenditega (t_p vähendamine) ja hoiduda materjalidest ja konfiguratsioonidest, mis suurendavad kiiresti põlengut (t_u suurendamine). Võib rakendada ka abinõusid, mis vähendavad suurust t_a ja t_{rs} , kavandada ja märgistada hästi pääseteed, mida saab pidada suitsuvabana, kuni kestab evakueerimine.

Enamik surmajuhtumeid on põlengu ajal põhjustatud suitsu ja mürgiste gaaside sissehingamisest. Kuigi paljud inimesed võivad jääda põlemissaaduste kätte, kui nad magavad või pole mõnel muul põhjusel võimelised ruumist lahkuma, on leitud inimesi surnuna ka põlengu kohast kaugel. Igasugune hoonesse kavandatud ohutussüsteem peab hõlmama suitsukaitsevahendeid, mida tarbitakse päästmise ajal. Et seda saavutada, peab mõistma suitsu käitumist ja liikumist hoones. Suits on osakeste aerosool õhus, mis on saastunud ka gaasiliste põlemissaadustega, millest osa on mürgised (tabelid 9.8...9.11). Kui suits voolab tuleasemelt endaga õhku kaasa haarates ära, langeb nende saaduste (osakeste ja aurude) kontsentratsioon võrdeliselt temperatuuriga.

Põlengu varase staadiumi jooksul moodustub üksikus ruumis lae all suitsukiht, mis langeb allapoole kiirusega, mille määrab massipõlemiskiirus (soojuse eraldumiskiirus) ja (algselt) lae kõrgus. Kui suitsukiht langeb, massivoog kihti väheneb, kuna vaba tulekoonla kõrgus väheneb.

On arvutiprogramme ohutu väljapääsu aja kohta, samuti teiste evakuatsioonitegurite kohta.

Tabel 9.8 Põlemissaaduste näited

| Põlemissaadused | Põlevmaterjal |
|------------------|---|
| Süsinukdioksiid | Enamik materjale |
| Vesiniktsüaniid | Vill, puuvill, siid, POLUURETAANID |
| Lämmstikoksiidid | Nitrotselluloos, POLÜAMIIDID |
| Vesinikkloriid | POLÜESTER KUMMID(mõned) POLÜVINÜÜLKLORIID(PVC) Kloreeritud süsivesinikud |
| Vääveldioksiid | Väavliühendid, süsi, mineraalõli |
| Isotsüanaadid | POLUURETAANID |
| Akroleiin | Naftasaadused |
| Fosgeen | POLÜVINÜÜLKLORIID |
| Ammoniaak | POLÜAMIIDID Vill, siid FENOOLKUMMID |
| Vesinikfloriid | TEFLON(POLUTETRAFLOROETÜLEEN) JA TEISED FLOORI SISALDAVAD POLÜMEERSED ÜHENDID |
| Broomvesinik | Broomi sisaldavad ühendid |

Plastide põlengul eralduva suitsu omadused ja koostis on väga mitmekesised. Välisilmelt võib suits olla heledast kuni musta värvini ja temas võivad sisalduda poolpõlenud ja kondenseerunud põlevaine laguproduktid. Suitsu tihedust võib väljendada „nähtavuse ühikutes“.

Näiteks

Laboratoorsetel katsetuste määrati, et 1 kg puidu põletamisel kinnises ruumis ($V=35 \text{ m}^3$) eralduv suits

vähendab nähtavuse kuni 1 meetrini, st et näha on ainult väljasirutatud käe sõrmi. Samasuguse efekti annab 0,07 kg polüstürooli, 0,1 kg penoplasti, 0,5 kg penopolüuretaani või 0,3 l petrooleumi põletamine. Tabelis 9.9 on toodud mõnede materjalide suitsu eralduvus.

Tabel 9.9 Erinevate materjalide suitsu eralduvus

| Materjal | Paksus mm | Nähtavus 34 m ³ katseruumis, m | |
|---|--------------|---|-----------|
| | | Lahtine leek | Hõõgumine |
| Kõvakartong melamiinkattega | 3,2 | 4 | 3,3 |
| Kõvakartong polüvinüülkloriidkattega | 5,7 | 3 | 3,8 |
| Tihke polüvinüülkloriid | 1,6 | 2,8 | 3 |
| Mitmekihiline polüuretaanplaat | 13 | 4,7 | 4 |
| Klaaskiuga (leegi aeglustaja) armeeritud polüeeterplaat | 3,3 | 1,5 | 1,6 |

Tulekahju põlengu suits on ohtlik ka tuletõrjajatele-päästjatele. Kaasajal on peaaegu igal tulekahjul tegemist plastide põlemisega.. Suitsu koostises on põlevainete põlemisgaasid ja aerosoolidena nende põlemisjääkide väikesed osakesed. Samuti võib aerosoolides (t/g ja v/g) olla lenduvaid orgaanilisi ühendeid. Põlemisgaaside hulgas on nii lõplikult oksüdeerunud (CO₂) kui ka osaliselt oksüdeerunud (CO) ja mitmeid teisi gaase, olenevalt põlevaine koostisest.

Tulekahjul eralduv mistahes suitsu liik sisaldab mürgiseid gaase ning kui inimesel ei ole kaitsevahendeid suitsu vastu, võib viia see surmajuhtumini. Sageli isegi lühiajalise kaitse puudumine suitsu eest põhjustab surma. Üheks mürgisemaks suitsu komponendiks on vingugaas (süsinikmonooksiid), mis sisaldub alati suitsus ning mida leitakse enamikel tulesurmas hukkunute laipade lahkamisel. Vaatamata sellele, et see gaas kujutab endast ainult ühte paljudest potentsiaalselt mürgistest komponentidest suitsus on tema kontsentratsioon suitsus alati suurem kui teistel komponentidel.

Näiteks puidu destruktiivsel lagunemisel eraldub CO kõrval üle 50 suitsu komponendi. Veelgi suurem arv komponente on plastide põlemise puhul. Tabelis 9.10 on toodud mõnede materjalide põlemisel tekkinud komponendid.

Tabel 9.10 Erinevate materjalide põlemisel eralduvad mürgised komponendid

| Mürgine gaas või aur | Moodustumise allikas (materjal) |
|---|--|
| Süsinikdioksiid (süsihappegaas) | Kõik süsinikku sisaldavad põlevmaterjalid |
| Süsinikmonooksiid (vingugaas) | Kõik süsinikku sisaldavad põlevmaterjalid |
| Lämmastikoksiidid | Polüuretaanid, tselluloidid |
| Vesiniksüaniid | Puit, siid, nahk, lämmastikku sisaldavad plastmassid, tselluloossed materjalid, tselluloossed plastmassid, viskoos |
| Akroleiin | Puit, paber |
| Vääveldioksiid | Kumm, tiokoolid |
| Halogeenvesinikhapped ja teised ühendid (soolhape, broomvesinikhape, floorvesinikhape, fosgeen) | Polüvinüülkloriid, tulekindlad plastmassid, floori sisaldavad plastmassid |
| Ammoniaak | Melamiin, nailon, karbamiid- formaldehüüdvaigud |
| Aldehüüdid | Fenoolformaldehüüd, puit, nailon, polüestervaigud |
| Benseen | Polüstürool |
| Aso-bis-suktsiinonitriil | Penoplastid |
| Antimoni sisaldavad ühendid | Mõned tulekindlad plastmassid |
| Isotsüanaadid | Penopolüuretaan |

Põlemisgaasides sisalduvate mürgiste gaaside toime oleneb tema kontsentratsioonist ja toimeajast (ekspositsiooniaeg). Maksimaalselt lubatud kontsentratsioonid on määratud tervisekaitse eeskirjades, kus on toodud ka mõnede plastide põlemisel tekkivate mürgiste gaaside kontsentratsioonide mõju olenevus ekspositsiooni ajast. Tavaliselt on sama kontsentratsiooni puhul lühiajaline toime 20 korda ohtlikum kui pikaajaline toime. See suhe 1:20 on küllaltki standartne ja võib ainult muutuda suurenemise suunas.

Kahe väga mürgise gaasi (CO, HCN) eraldumine 1 kg erinevate materjalide põlemisel on välja toodud tabelis 9.11.

Tabel 9.11. Süsinikmonooksiidi (CO) ja tsüaanvesiniku (HCN) eraldumine 1 kg erinevate materjalide põlemisel, ppm

| Aine | CO,kg | CO,m ³ 20 °C | CO,m ³ 300 °C | HCN,kg | HCN,m ³ 20 °C | HCN,m ³ 300 °C |
|-------------------------|-------|----------------------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|------------------------------|
| Tselluloos (puuvill) | 0,50 | 0,4 | 0,8 | - | - | - |
| Vill | 0,23 | 0,18 | 0,37 | 0,12 | 0,10 | 0,19 |
| Nailon | 0,44 | 0,35 | 0,7 | 0,11 | 0,09 | 0,18 |
| Akrüülkiud | 0,3 | 0,24 | 0,47 | 0,26 | 0,21 | 0,42 |
| Penopolüuretaan | 0,55 | 0,44 | 0,88 | 0,35 | 0,28 | 0,56 |

Uurimused on näidanud, et põlemissaaduste mürgine toime võib olla erinevate inimeste puhul ka erinev. See sõltub inimese füüsilisest ja psüühilisest seisundist. Seda tuleb arvestada mürgiste gaaside lubatud piirnormide puhul. Teada on, et psüühilise stressi seisundis, nagu seda esineb tulekahju olukorras, isegi mürgiste gaaside suhteliselt tühine kogus võib põhjustada mürgitusjuhtumi või isegi surma.

Suitsu ohtlikus seisneb tema sattumises hingamisteedesse, suuremad osakesed peetakse kinni ninasõõrmetes, väiksemad mikroosakesed satuvad aga bronhidesse ja kopsu. Olenevalt ainete iseloomust ja kontsentratsioonist tekivad haigusnähtused, mis halvimal juhul lõpevad surmaga. (näiteks CO sattumisel kopsu). Põlemisgaaside koostises võivad olla ka kantserogeenseid polünukleaarseid aroomaatseid süsinikke nagu bensopüreen. Suitsu allikad on peale põlengute ka sisepõlemismootoriga transpordivahendid, tööstusettevõtted jms.

Suits, nagu iga teinegi voolis, liigub jõudude mõjul, mis avalduvad voolise rõhu gradiendina.

Suitsu liikumist hoones mõjutavad :

► üleslüke, mida põhjustab tuli ;

Põlemine loob kõrge temperatuuri, mis tekitab üleslükkejõud, mis väljutavad kuumi põlemisgaase ventilatsioonivahade ülaosast või mistahes muust avausest.

► üleslüke, mida tekitab sisemise ja välimise keskkonna temperatuuride vahe ;

Lisaks loomulikele üleslükkejõududele, mida tekitab põlemine, tuleb kõrghoones arvesse võtta ka omatõmme. Niikaua kui suits on kõrgemal temperatuuril kui ümbritsev õhk, ta tõuseb. Tuli annab energia, mis on vajalik nende tõusvate voolude liikumapanemiseks, mis on tule läheduses

valdav. Kui liikuda aga tulest eemale, temperatuur langeb ja sellega seoses olevad üleslükkejõud vähenevad punktini, kus tule käitumist võivad hakata määrama juba mingid teised jõud.

Kõrges hoones, milles on vertikaalseid ruume (trepikojad, liftisahtid jne) tekitab sisemise ja välimise temperatuuri erinevus üleslükke põhjustatud rõhuerinevuse, mida nimetatakse omatõmbeks. Kui temperatuur on hoones ühtlane ja kõrgem kui välistemperatuur, tõmmatakse õhk madalamal tasemel sisse ja väljutakse kõrgemal. Kui aga välistemperatuur on suurem kui hoone sisemine temperatuur (nt õhukonditsioneeridega hooned kuumal perioodil), tekib vastupidine olukord : õhk voolab sahtis allapoole ja kui peaks tekkima põleng, on esialgne suitsu liikumine ootustele vastupidine..

Omatõmbe tähtsus seisneb selles, et tänu sellele liigub suhteliselt külm suits kõrges hoones väga tõhusalt ringi, kusjuures mõnda kindlasse kohta see jõuab, teise kohta aga mitte. Kõrghoones võib suits põlengu ajal väga kiiresti ülespoole liikuda.

► välise tuule ja õhu liikumise mõju ;

Loomulik tuul võib tekitada hoonesrõhujaotuse, mis võib mõjutada selles suitsu liikumist. Välisrõhu jaotus oleneb mitmest tegurist, sealhulgas tuule kiirus ja suund ning hoone kõrgus ja geomeetria. Mõju suurus võib olla küllaldane, et tõrjuda kõrvale kõikteised jõud (loomuliku ja kunstlikud), mis suitsu liikumist mõjutavad. Üldiselt on nii, et kui tuul puhub vastu hoonet, tekitab see tuulepoolses küljes suure rõhu, mis suunab õhu liikumist hoones sellele poole, mis on allatuult, kus rõhk on madalam. Rõhuerinevuse suurus on võrdeline tuule kiiruse ruuduga. Suur tuule kiirus võib tekitada rõhkude vahe, mis on küllaldane selleks, et olla nii looduslikest kui ka kunstlikult rakendatuist üle.

Rõhu jaotust hoone pinnal mõjutab oluliselt naaberhoonete paigutus ja hoone enda geomeetria.

Näiteks kui on tegu ühekorruselise ehitisega (ostukeskus), mis on ühenduses mitmekorruselise hoonega. Sellise geomeetriaga hoone ümbruses võib tuule jaotus olla äärmiselt keerukas ja rõhu jaotus ostukeskuse katusel võib tuule kiiruse ja suuna muutudes märgatavalt varieeruda. Siiski tuleb märkida, et enamiku olukordade jaoks tekitab tuul katusel vähendatud rõhu, mis soodustab ventilatsiooni tõhusust

► hoone õhu käitlussüsteem;

Paljudes nüüdisaegsetes hoonetes on kütte, ventilatsiooni ja õhukonditsioneeride tarbeks õhukäitlussüsteem. Kui ventilaatorid ei tööta, võib torustik toimida kui kanalisüsteem, läbi mille suits eespoolkirjeldatud jõudude mõjul, eriti omatõmbe mõjul, mitmekorruselises hoones liigub. Omatõmbe mõju võib olla veelgi suurem juhul, kui põlengu puhkemisel süsteem töötab. Seda saab vältida, kui hoones on automaatse sulgemise süsteem. Selle aktiveerivad suitsuandurid siis, kui hoones puhkeb põleng. Automaatse sulgemise süsteemi võib seada ka nii, et selle abil eemaldataks hoonest suits ja ühtlasi isoleeritaks kaugjuhitavate siibrite abil teised ruumid. Selleks peab süsteemis olema õhuvoogude tagasipööramise võimalus ja asjatundlik hooldus ning järelevalve.

Kasutatud kirjandus

1. **D.Drysdale**, An Introduction to Fire Dynamics, 2nd Ed, Chichester, John Wiley & Sons, 1998
2. **D.Drysdale**, Tulekahju dünaamika, Päästeõpik, SKA Kirjastus, 2003, Tallinn
3. **P.Demidov, V.Saushev**, Gorenije i svoistva gorjutshih veshtshestv, Moskva, 1984
4. Fire Protection Handbook,
5. **J.Kaup**, Põlemiskeemia loengukonspekt, Tallinn, 2000
6. Guideline for Chemical Process Quantitative Risk Analysis, 2000. Center for Chemical Process Safety / AIChE, 2nd Ed, New York ; Safety Report Assessment Guide : Chemical warehouse hazards. The Health and Safety Executive.
7. Fire & Explosion : Types of Fire. University of Newcastle upon Tyne. 17 July 2005 ;
8. **Butler, B.W., Fort Hofer, J.** 2001. Get Into The Zone. USDA Forest Service. Rocky Mountain Research Station. 1. august 2006 ;
9. **Good, C.**, 2005. Fundamentals of Risk Assessment. Risk Reliability and Safety Engineering.
10. Emergency Response Guidebook, 2004

LISAD

Tabel L-1 Mõnede gaaside tuleohtlikud omadused

| Gaasid | Valem | Tihedus õhu suhtes | Isesüttimis- temperatuur, K | Süttimispiirid, % | |
|---------------------|---------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------|---------|
| | | | | Alumine | Ülemine |
| Ammoniaak | NH ₃ | 0,59 | 903 | 15,0 | 28,0 |
| Etüün (atsetüleen) | C ₂ H ₂ | 0,9 | 608 | 2,0 | 81,0 |
| Butaan | C ₄ H ₁₀ | 2,0 | 678 | 1,9 | 9,1 |
| Buteen | C ₄ H ₈ | 1,93 | 657 | 1,6 | 9,4 |
| Vesinik | H ₂ | 0,069 | 783 | 4,0 | 75,0 |
| Metaan | CH ₄ | 0,55 | 810 | 5,0 | 15,0 |
| Süsinikmonooksiid | CO | 0,967 | 883 | 12,5 | 74,0 |
| Etüleenmonoosiid | C ₂ H ₄ O | 1,5 | 702 | 3,0 | 80,0 |
| Propüleenmonooksiid | C ₃ H ₆ O | 2,0 | 673 | 2,0 | 22,0 |
| Propaan | C ₃ H ₈ | 1,56 | 739 | 2,1 | 95,0 |
| Proeen | C ₃ H ₆ | 1,45 | 683 | 2,2 | 10,3 |
| Väävelvesinik | H ₂ S | 1,19 | 519 | 4,3 | 46,0 |
| Etaan | C ₂ H ₆ | 1,04 | 745 | 2,9 | 15,0 |
| Eteen | C ₂ H ₄ | 0,97 | 813 | 3,0 | 32,0 |

Tabel L-2 Vedelkütuste soojuslikud väärtused

| Kütus | Masspõlemisekiirus m'', kg / (m ² / sek) | Põlemissoojus ΔH _{c,eff} kJ/kg | Tihedus d, kg/m ³ | Empiiriline konstant Kβ (m ⁻¹) |
|-----------------|---|---|------------------------------------|--|
| Metanool | 0,017 | 20 000 | 796 | 100 |
| Etanool | 0,015 | 26 800 | 794 | 100 |
| Butaan | 0,078 | 45 700 | 573 | 2,7 |
| Benseen | 0,085 | 40 100 | 874 | 2,7 |
| Heksaan | 0,074 | 44 700 | 650 | 1,9 |
| Dimetüülbenseen | 0,09 | 40 800 | 870 | 1,4 |
| Atsetoon | 0,041 | 25 800 | 791 | 1,9 |
| Dietüül eeter | 0,085 | 34 200 | 714 | 0,7 |
| Bensiin | 0,048 | 44 700 | 740 | 3,6 |
| Diisel | 0,45 | 44 400 | 918 | 2,1 |
| Toornafta | 0,0335 | 42 600 | 855 | 2,8 |
| Masuut | 0,035 | 39 700 | 970 | 1,7 |
| Määrdeõli | 0,039 | 46 000 | 760 | 0,7 |
| Heptaan | 0,101 | 44 600 | 675 | 1,1 |

Tabel L-3 Põlevainete süttivusparameetrid

| Põlev materjal | L_v | Q''_F | Q''_L | m''_{ideal} |
|---|-------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| | (kJ/g) | (kW/m ²) | (kW/m ²) | (g/m ² *s)) |
| Tulekindel fenoolvaht | 3,47 | 25,1 | 98,7 | 11 ^b |
| Tulekindel polüisotsuanuraatvaht | | | | |
| (jäik, klaassarrustatud) | 3,67 | 33,1 | 28,4 | 9 ^b |
| Polüoksümetüleen (tahke) | 2,43 | 38,5 | 13,8 | 16 |
| Polüetüleen (tahke) | 2,32 | 32,6 | 26,3 | 14 |
| Polükarbonaat (tahke) | 2,07 | 51,9 | 74,1 | 25 |
| Polüpropüleen (tahke) | 2,03 | 28 | 18,8 | 14 |
| Puit (ebatsuuga) | 1,82 | 23,8 | 23,8 | 13 ^b |
| Polüstüreen (tahke) | 1,76 | 61,5 | 50,2 | 35 |
| Tulekindel polüester (klaassarrustatud) | 1,75 | 29,3 | 21,3 | 17 |
| Fenoolvaik (tahke) | 1,64 | 21,8 | 16,3 | 13 |
| Polümetüülmetaakrülaat (tahke) | 1,62 | 38,5 | 21,3 | 24 |
| Tulekindel polüisotsuanuraatvaht | | | | |
| (jäik) | 1,52 | 50,2 | 58,5 | 33 |
| Polüuretaanvaht (jäik) | 1,52 | 68,1 | 57,7 | 45 |
| Polüester (klaassarrustatud) | 1,39 | 24,7 | 16,3 | 18 |
| Tulekindel polüürüreenvaht (jäik) | 1,36 | 34,3 | 23,4 | 25 |
| Polüuretaanvaht (elastne) | 1,22 | 51,2 | 24,3 | 32 |
| Metüülalkohol (vedelik) | 1,2 | 38,1 | 22,2 | 32 |
| Tulekindel polüuretaanvaht (jäik) | 1,19 | 31,4 | 21,3 | 26 |
| Etüülalkohol (vedelik) | 0,97 | 38,9 | 24,7 | 40 |
| Tulekindel vineer | 0,95 | 9,6 | 18,4 | 10 ^b |
| Stüreen (vedelik) | 0,64 ^a | 72,8 | 43,5 | 114 |
| Metüülmetakrülaat (vedelik) | 0,52 | 20,9 | 25,5 | 76 |
| Benseen (vedelik) | 0,49 ^a | 72,8 | 42,2 | 149 |
| Heptaan (vedelik) | 0,48 ^a | 44,3 | 30,5 | 93 |

L_v – gaasistumissoojus, Q''_F – soojusvoog leegi pinnale, Q''_L –

m''_{ideal} – söestuva materjali näitaja (masspõlemiskiiruse maksimaalne väärtus)

Tabel L-4 Mõnede alkaanide isesüttimistemperatuurid (K) olenevalt C-ahela keskmisest pikkusest.

| I_{cp} | T_{ist} | I_{cp} | T_{ist} | I_{cp} | T_{ist} | I_{cp} | T_{ist} |
|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| 3 | 743 | 6 | 507 | 9 | 482 | 12 | 477 |
| 3,1 | 738 | 6,1 | 505 | 9,1 | 481 | 12,1 | 477 |
| 3,2 | 733 | 6,2 | 504 | 9,2 | 481 | 12,2 | 477 |
| 3,3 | 728 | 6,3 | 503 | 9,3 | 481 | 12,3 | 477 |
| 3,4 | 723 | 6,4 | 502 | 9,4 | 480 | 12,4 | 477 |
| 3,5 | 717 | 6,5 | 501 | 9,5 | 480 | 12,5 | 477 |
| 3,6 | 712 | 6,6 | 500 | 9,6 | 480 | 12,6 | 477 |
| 3,7 | 706 | 6,7 | 499 | 9,7 | 480 | 12,7 | 477 |
| 3,8 | 699 | 6,8 | 498 | 9,8 | 479 | 12,8 | 477 |
| 3,9 | 693 | 6,9 | 497 | 9,9 | 479 | 12,9 | 477 |
| 4 | 686 | 7 | 496 | 10 | 479 | 13 | 477 |
| 4,1 | 680 | 7,1 | 495 | 10,1 | 479 | 13,1 | 477 |
| 4,2 | 673 | 7,2 | 494 | 10,2 | 479 | 13,2 | 477 |
| 4,3 | 665 | 7,3 | 494 | 10,3 | 479 | 13,3 | 477 |
| 4,4 | 654 | 7,4 | 493 | 10,4 | 478 | 13,4 | 477 |
| 4,5 | 643 | 7,5 | 492 | 10,5 | 478 | 13,5 | 476 |
| 4,6 | 631 | 7,6 | 491 | 10,6 | 478 | 13,6 | 476 |
| 4,7 | 617 | 7,7 | 490 | 10,7 | 478 | 13,7 | 476 |
| 4,8 | 601 | 7,8 | 489 | 10,8 | 478 | 13,8 | 476 |
| 4,9 | 581 | 7,9 | 489 | 10,9 | 478 | 13,9 | 476 |
| 5 | 560 | 8 | 488 | 11 | 478 | 14 | 476 |
| 5,1 | 547 | 8,1 | 487 | 11,1 | 478 | 14,1 | 476 |
| 5,2 | 535 | 8,2 | 486 | 11,2 | 478 | 14,2 | 476 |
| 5,3 | 528 | 8,3 | 486 | 11,3 | 478 | 14,3 | 476 |
| 5,4 | 522 | 8,4 | 485 | 11,4 | 478 | 14,4 | 476 |
| 5,5 | 517 | 8,5 | 484 | 11,5 | 478 | 14,5 | 476 |
| 5,6 | 513 | 8,6 | 484 | 11,6 | 477 | 14,6 | 476 |
| 5,7 | 511 | 8,7 | 483 | 11,7 | 477 | 14,7 | 476 |
| 5,8 | 509 | 8,8 | 483 | 11,8 | 477 | 14,8 | 476 |
| 5,9 | 508 | 8,9 | 482 | 11,9 | 477 | 14,9 | 476 |
| | | | | | | 15 | 475 |

Tabel L-5 Mõnede aromaatsete süsivesinike isesüttimistemperatuurid (K) olenevalt C-ahela keskmisest pikkusest.

| I_{cp} | T_{ist} | I_{cp} | T_{ist} | I_{cp} | T_{ist} |
|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| -2 | 843 | - | - | - | - |
| -1,9 | 842 | 0,1 | 810 | 2,1 | 702 |
| -1,8 | 841 | 0,2 | 794 | 2,2 | 701 |
| -1,7 | 840 | 0,3 | 774 | 2,3 | 701 |
| -1,6 | 840 | 0,4 | 753 | 2,4 | 700 |
| -1,5 | 839 | 0,5 | 733 | 2,5 | 700 |
| -1,4 | 838 | 0,6 | 723 | 2,6 | 699 |
| -1,3 | 837 | 0,7 | 718 | 2,7 | 699 |
| -1,2 | 837 | 0,8 | 715 | 2,8 | 698 |
| -1,1 | 836 | 0,9 | 713 | 2,9 | 698 |
| -1 | 835 | 1 | 712 | 3 | 697 |
| -0,9 | 835 | 1,1 | 711 | 3,1 | 697 |
| -0,8 | 834 | 1,2 | 710 | 3,2 | 697 |
| -0,7 | 833 | 1,3 | 709 | 3,3 | 697 |
| -0,6 | 832 | 1,4 | 708 | 3,4 | 696 |
| -0,5 | 831 | 1,5 | 707 | 3,5 | 696 |
| -0,4 | 830 | 1,6 | 706 | 3,6 | 696 |
| -0,3 | 829 | 1,7 | 705 | 3,7 | 696 |
| 0,2 | 827 | 1,8 | 704 | 3,8 | 696 |
| 0,1 | 824 | 1,9 | 703 | 3,9 | 696 |
| 0 | 819 | 2 | 703 | 4 | 695 |

Tabel L-6 Mõnede vedelike tuleohtlikud omadused

| Vedelik | Tihedus kg/m ³ | Isesütt. temp., K | Süttimise temperatuuripiirid | | Süttimise konts. piirid, % | |
|-------------------------|------------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------|-------------------------------|---------|
| | | | alumine (leekpunkt) | ülemine | Alumine | Ülemine |
| Aniliin | 1022 | 835 | 343 | 363 | 1,3 | 4,2 |
| Atseetaldehüüd | 780 | 458 | 235 | - | 4,0 | 55,0 |
| Atsetoon | 790 | 738 | 253 | 279 | 2,2 | 13,0 |
| Autobensiin | 730 | 573 | 237 | 266 | 0,79 | 5,16 |
| A-66 | 728 | 528 | 234 | 265 | 0,76 | 5,03 |
| Lennukibensiin | 728 | 747 | 239 | 269 | 0,98 | 5,48 |
| Bensool | 879 | 813 | 259 | 283 | 1,4 | 7,1 |
| Kerge kütteõli | 890 | 613 | 385 | 418 | - | - |
| Raske kütteõli | 893 | 648 | 301 | 343 | - | - |
| Heksaan | 659 | 520 | 247 | 277 | 1,2 | 7,5 |
| Glütseriin | 1260 | 673 | 431 | 513 | - | - |
| Diislikütus | 840 | 618 | 349 | 388 | - | - |
| Valgustus petrooleum | 810 | 536 | 318 | 359 | - | - |
| Jääädikas | 1049 | 727 | 808 | 349 | 3,3 | 22,0 |
| Ligroiin | 769 | 653 | 275 | 307 | 1,4 | 6,0 |
| Laevamasuut | 929 | 663 | 379 | 406 | - | - |
| Avioõli | 901 | 653 | 501 | 527 | - | - |
| Vaseliinõli | 875 | 563 | 397 | 463 | - | - |
| Solaarõli | 892 | 633 | 389 | 420 | - | - |
| Trafoõli | 877 | 573 | 395 | 436 | - | - |
| Kastoorõli | 962 | 753 | 493 | - | - | - |
| Kanepiõli | 922 | 683 | 502 | - | - | - |
| Päevalilleõli | 913 | 643 | 477 | 502 | - | - |
| Sojaõli | 960 | 733 | kuni 413 | keeb 413 juures | keeb 413 juures | |
| Puuvillaõli | 919 | 653 | 492 | 513 | - | - |
| Nafta | 852 | 593 | 252 | 265 | - | - |
| Väävelvesinik | 1263 | 363 | 223 | 299 | 1,0 | 50,0 |
| Tärpentiin | 870 | 573 | 305 | 326 | 0,8 | - |
| Isoamüülalkohol | 816 | 628 | 310 | 335 | 1,07 | 5,0 |
| Bensüülalkohol | 1050 | 673 | 360 | 418 | 1,0 | 15,5 |
| n-Butanool | 814 | 683 | 304 | 333 | 1,52 | 7,0 |
| i-Butanool | 820 | 828 | 299 | 323 | 1,89 | 7,3 |
| Metanool | 795 | 737 | 280 | 312 | 6,0 | 34,7 |
| n-Propanool | 803 | 643 | 293 | 326 | 2,02 | 13,55 |
| i-Propanool | 785 | 693 | 281 | 310 | 2,25 | 11,65 |
| Etanool | 789 | 677 | 284 | 314 | 3,6 | 19,0 |
| Stürool | 902 | 803 | 299 | 332 | 1,08 | 5,2 |
| Tolueen | 866 | 809 | 273 | 303 | 1,3 | 6,7 |
| White-spirt | 776 | 543 | 308 | 341 | - | - |
| Eteenglükool | 1114 | 653 | 385 | 397 | 3,8 | 6,35 |
| Dietüüleeter | 713 | 437 | 228 | 386 | 1,7 | 49 |
| Amüülatsetaat | 870 | 703 | 276 | 330 | 0,2 | 4,35 |
| Etüülatsetaat | 881 | 673 | | | | |

Tabel L-7 Plahvatuslaine tagajärjed ümbritsevas keskkonnas

| Ülerõhk, mbar | Tekkiv kahjustus |
|------------------|---|
| 1,4 | Häiriv müra (137 dB madala 10...15 Hz sageduse puhul) |
| 2,8 | Väga vali müra (143 dB) , klaasi mõranemine |
| 20,7 | „Ohutu vahemaa“(tõenäosusega 0,95 sellest ülerõhust väiksema ülerõhu korral ei teki olulist kahju) ; maja lagede mõningane kahjustumine ; 10% aknaklaaside purunemine |
| 27,6 | Piiratud vähesed purustused ehitisel |
| 35...70 | Erineva suurusega akende purunemine |
| 69...130 | Märkimisväärne (puit) hoonete kahjustus |
| 69...552 | 69 mbar õlerõhu korral on võimalik inimese pikali paiskamine. Kerged vigastused |
| 140 | Eluohtlik tase (1% kaitsmata hukkunuid) |
| 140...170 | Terasraamidega ehitiste raamide väändumine |
| 165...840 | 1...90% isikutest purunevad kõrvade trumminahad. Tüüpiline ülerõhk trumminahkade purunemiseks on 350 mbar, rõhk üle selle iseloomustab kaudse ülerõhu mõju (nt kinnises ruumis või muud moodi kaitsstud isikutele). |
| 210 | Terasraamidega ehitiste alustelt nihkumine |
| 210...280 | Naftamahutite rebenemine. Terasraami ja teraspaneelidega hoonete kokkukukkumine |
| 482...551 | 20...30 cm jämeduste kindlustamata tellistest seinte kokkukukkumine paindumise või murdumise tagajärjel |
| 490 | Raudteetsisternide ümberpaiskumine |
| 500 | Suur hukkunute hulk |
| 620 | Täidetud raudteetsisternide täielik purunemine |
| 689 | Kopsude rebenemine |
| 700 | Tugevdamata hoonete täielik häving, rasketööstuse aparatuuri paigalt nihkumine ja tugevad kahjustused |
| 1069...2000 | 1...99% hukkunuid (k.a. hoones viibivad isikud) |

Tabel L-8 Soojuskiirguse mõju

| Soojusvoog, kW / m ² | Täheldatav mõju |
|------------------------------------|---|
| 0,7 kW / m ² | Suvine intensiivne päikesepaiste |
| 1 kW / m ² | Maksimaalne ajaliselt piiramata toime nahale |
| 6,4 kW / m ² | Valu pärast 8 sekundilist toimet nahale |
| 10,4 kW / m ² | Valu pärast 3 sekundilist toimet nahale |
| 12,5 kW / m ² | Lenduvate puidust osiste süttimine pikemaajalise toime tulemusena |
| 16 kW / m ² | Villide tekkimine peale 3 sekundilist säritust |
| 29 kW / m ² | Puidu süttimine pärast pikemaajalist toimet |
| 38 kW / m ² | Mahutite seinad moonduvad pärast pikemaajalist toimet |
| 52 kW / m ² | Kiudplaadi isesüttimine pärast 5 sekundilist toimet |

Tabel L-9 Mõnede tahkete ainete tuleohtlikud omadused

| Aine | Tihedus, kg/m ³ | Isesüttimistemperatuur (hõõgumis-), K | Süttimistemperatuur, K |
|------------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| Antratsiit | 1400...1750 | 733 | - |
| Viniplast | 1380 | 853 | 853 |
| Atsetaatkiud | 1300 | 718 | 593 |
| Kapronkiud | 1140 | 713 | 663 |
| Lavsaankiud | 1380 | 713 | 663 |
| Männipuu (W=9%) | 510 | 568 | 528 |
| Korfeeritud kartong | - | 700 | 531 |
| Naturaalkautsuk | 910 | - | 402 |
| Põrandakate (reliin) | - | 683 | 581 |
| Nisujahu | 650 | (583) | 523 |
| Naftaliin | 1140 | 803 | - |
| Männipuu hake (W=5-8%) | 150 | (503) | 503 |
| Parafiin | 870...920 | 583 | 431...468 |
| Vahtplast | 170...200 | 774 | 701 |
| Puitkiuplaad | 210 | 618 | 495 |
| Vahtpolüuretaan | 41 | 753 | 713 |
| Ruberoid | - | 673 | 576 |
| Lambitahm | 1900 | (483) | 453 |
| Hein (W=8%) | 70 | (477) | 477 |
| Väävel | 1960...2000 | 455 | 480 |
| Nisupõhk | 120 | (485) | 473 |
| Orgklaas | - | 733 | 553 |
| Tubakas (W=6%) | 100 | (483) | 497 |
| Freesturvas | 200 | 498 | - |
| Pruunsüsi | 900 | 423...523 | - |
| Fenool | 1050 | 868 | - |
| Punane fosfor | 220 | 483...513 | - |
| Puuvill (W=5%) | 80 | (478) | 483 |

Tabel L-10 Mõnede tolmude (aerosoolide, t/g) tuleohtlikud omadused

| Aerosooli tahke faas (tolmu aine) | Aine niiskuse, % | Aine tuhasisaldus, % | Isesüttimistemperatuur, K | Alumine süttimiskiir, (G 10 ³), kg/m ³ |
|-----------------------------------|------------------|----------------------|---------------------------|---|
| Alumiinium | - | - | 918 | 40,0 |
| Antratseen | - | - | 1219 | 5,0 |
| Dekstriin | 5,5 | - | 911 | 37,8 |
| Puutolm | 6,4 | 1,5 | 1048 | 12,6...25,0 |
| Linaõlikook | 8,7 | 7,6 | 1123 | 30,2 |
| Päevalilleõlikook | 5,9 | 5,6 | 1098 | 22,7 |
| Puuvillaõlikook | 8,1 | 6,7 | 1023 | 27,7 |
| Teravilja jäädid | | | | |
| - nisu | 9,9 | 9,0 | 973 | 20,2 |
| - rukki | 8,7 | 3,6 | 973 | 50,4 |
| Kartulitärklis | 17,8 | 3,4 | - | 40,3 |
| Maisitärklis | 10,0 | - | 898 | 50,0 |
| Magneesium | - | - | - | 10,0 |
| Naftaliin | 5,5 | 2,1 | 885 | 2,5 |
| Nisukliid(peened) | 9,3 | 4,2 | 1098 | 17,6 |
| Nisukliid(jämedad) | - | - | 1098 | 45,4 |
| Rukkiikliid | 10,2 | 5,7 | 1073 | 52,9 |
| Polüpropüleen | - | 0,9 | 1163 | 12,6 |
| Polüstürool | - | - | 1023 | 30,0 |
| Polüetüleen | - | - | 1073 | 12,6 |
| Kork | 7,3 | 10,9 | 1224 | 75,6 |
| Nisujahu | 11,5 | 1,5 | 1098 | 35,3 |
| Kumm | - | 41,3 | 1273 | 10,1 |
| Peedisuhkur | - | - | 798 | 8,9 |
| Väävel | - | - | 848 | 2,3 |
| Tubakas | 1,8 | 7,7 | - | 10,0 |
| Freesturvas | 20,0 | 5,4 | 1048 | 20,2 |
| Tsink | - | - | 1273 | 80,0 |

LISA 1.1 MÕÕTMISED. MÕÕTÜHIKUD

Praktikas on kasutusel kaks mõõtühikute süsteemi:

- Rahvusvaheliste mõõtühikute süsteem (SI, 1960), kus on seitse põhiühikut (pikkus, mass, aeg, elektrivoolu tugevus, temperatuur, valgustugevus ja ainehulk) ja
- nn Inglise mõõtühikute süsteem, mida peale Suurbritannia kasutavad Ameerika Ühendriigid ning mitmed inglise keelt kasutavad riigid. Selles süsteemis on ühikuteks: toll (inch - in, 2,54 cm), jalg (foot - ft, 12 tolli=30,48 cm), jard (yard - yd), 36 tolli=91,44 cm), miil, unts (ounce - oz, 23,8 g), nael (pound - lb, 543,6 g), pint (pint - pt, 0,57 l), kvart (quart - qt, 1,14 l), gallon (gallon - gal, 4,54 l; USA-s 3,78 l), kuivainete mõõt bussel (bushel, 36,36 l), inglise külimit (peck, 9,08 l), teelusikatäis (teaspoon - tsp), supilusikatäis (tablespoon - tbsp).

Enamik maid kasutab oma teaduskirjanduses SI-süsteemi Sageli võivad päästetöötajad aga kokku puutuda teise süsteemi ühikutega.

Näiteks temperatuuri puhul on vaja teada üleminekut Fahrenheiti skaalalt Celsiusele ja vastupidi.

Ka rõhkude mõõtmisel võivad manomeetrid olla gradueeritud Inglise süsteemis.

Järgnevalt on toodud mõned üleminekud SI-süsteemilt Inglise süsteemile:

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1 m = 39,37 in (toll) | 2,54 cm = 1 in (toll) |
| 1 kg = 2,2 lb (nael) | 454 g = 1 lb (nael) |
| 946 ml = 1 qt (kvart) | |

Aine tihedus

Tihedus on aine ruumalaühiku mass: mass/maht. SI-süsteemis on ühikuks kg/m³, kasutatakse ka g/cm³. Inglise süsteemis lb/gal (nael/gallon). Tiheduse numbrilise väärtuse esitamisel näidatakse ka temperatuur, mille juures määramine toimus. Tavaliselt on selleks temperatuuriks 20°C (68°F).

Aine suhtelist tihedust määratakse suhtes vee tihedusega 4°C, mil vee tiheduseks on 1,000.

Gaaside ja aurude puhul on kasutusel ka mõiste "auru tihedus" õhu suhtes (*vapor density*). Kuiva õhu, mis kujutab endast gaaside segu (lämmastik, hapnik, süsihappegaas jt), tihedus on 1,29 g/l või 0,011 lb/gal. Hapnikul on 1 liitri gaasi mass 1,43 g, seega tema tihedus õhu suhtes on 1,43 g/l : 1,29 g/l = 1,11

Energia

Energia avaldusvorme on mitmeid: radiatsioonenergia, keemiline energia, elektrienergia jt. Vaadeldes meid huvitavat keemilist energiat teame, et ka temal on mitmeid avaldusvorme. Näiteks on dünaamiidis hulk keemilist energiat, plahvatades realiseerub see valguse, soojust ja helina. Kõikides ohtlikes ainetes peitub keemiline energia, mis avaldub nende ohtlikkuses.

Energia ühikutena on kasutusel džaul (J, *joule*) SI-süsteemis, USA-s on kasutusel ka Inglise terminiline ühik Btu (*British Thermal Unit*).

Temperatuur

Temperatuuri mõõtmisel on kasutusel Kelvini skaala (absoluutne skaala), Celsiuse skaala (sajakraadine skaala), Fahrenheiti skaala (saja kaheksakümne kraadine skaala) ja Rankine skaala.

Celsiuse 0°C vastab Fahrenheiti 32°F-le ja 100°C vastab 212°F-le, Rankine juhul vastavalt 492°R ja 672°R.

Üleminekuteks saab kasutada valemeid:

$$(^{\circ}\text{F}) = 9/5 \text{ } t(^{\circ}\text{C}) + 32 \quad t(^{\circ}\text{C}) = 5/9 \text{ } t(^{\circ}\text{F}) - 32$$

Absoluutne null on $-273,15^{\circ}\text{C}$ või $-459,69^{\circ}\text{F}$, üleminekuvalemid on:
 $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15^{\circ}\text{C}$ ja $T(^{\circ}\text{R}) = t(^{\circ}\text{F}) + 459,69^{\circ}\text{F}$

Rõhk

SI süsteemis kasutatakse njuuton ruutmeetri kohta (paskal, $\text{Pa} = \text{N m}^{-2} = \text{m}^{-1} \text{kg.s}^{-2}$), USA-s on mõõtühikuks nael ruuttolli kohta (lb/in^2 nimetusega "psi"). Normaalne atmosfääri rõhk on:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 14,7 \text{ psi} = 101,325 \text{ Pa}$$

Mahutites olevat rõhku mõõdetakse manomeetriga, mis näitab selles oleva rõhu erinevust atmosfääri rõhust (ülerõhk, manomeetirõhk). Inglise süsteemis lisatakse rõhuühiku nimetusele täht "g" (*gauge pressure*) "psig", meil on "atü". Õige rõhk, mida nimetatakse absoluutrõhuks (absolute pressure) on:

$$P(\text{absoluut}, \text{absolute}) = P(\text{manomeetirõhk}, \text{gauge pressure}) + 14,7 \text{ psi või } 1 \text{ atm}$$

Lahuse aururõhk

Vaatleme mistahes vedeliku auramist. Vedeliku molekulid on kaootilises liikumises mitmesugustes suundades erinevate kiirustega. Need osakesed, mis on pinnal võivad teatud kineetilise energia olemasolul ületada molekulaarsed vastastikused toimejõud ja eralduda vedelikust. Lahtise anuma korral võib kogu vedeliku hulk aurustuda. Kinnises süsteemis koguneb vedeliku kohale üha rohkem vedeliku gaasilises olekus molekule. Ka nende liikumine on kaootiline, vedeliku pinnaga kokkupuutes toimub siin vastupidine protsess, kondenseerumine. Aurustumise esimeses etapis pole kondenseerumine intensiivne ja muutub intensiivsemaks aurustumise kiirenedes. Teatud ajal on need kiirused võrdsed. Sellist olukorda nimetatakse küllastunud auruks ja seda auru rõhku, mis on tasakaalus vedelikuga nimetatakse küllastunud auru rõhuks. Tema suurus ei olene auru hulgast, ta sõltub ainult temperatuurist ja aine iseloomust. Lahustitena kasutatakse mitmesuguste omadustega anorgaanilisi ja orgaanilisi aineid. Lahusteid iseloomustavad kõigepealt nende füüsikalised omadused: keemistemperatuur, lenduvus, polaarsus (tabel L-12).

Alla 100°C keevaid vedelikke nimetatakse madala keemistemperatuuriga lahustiteks (etanool, metüülatsetaat, atsetoon), üle 100°C keevaid – kõrge keemistemperatuuriga lahustiteks (tolueen, ksüleen).

Lahusti lenduvuse määrab tema aururõhk. Arvuliselt võrdub see lahusti auru partsiaalrõhu suhtega tema moolosasse vedelas faasis.

Suhtelist lenduvust (a) iseloomustatakse tavaliselt dietüüleetri lenduvuse suhtega antud lahusti lenduvusse.

Kergesti lenduvatel lahustitel on $a < 10$, keskmise lenduvusega lahustitel $10 \leq a \leq 35$ ja raskesti lenduvatel $a > 35$. Eriti madala aururõhuga vedelikke, nn mittelenduvaid lahusteid (benseedikarboksülaadid jt) kasutatakse sünteetiliste polümeeride plastilisuse ja külmakindluse suurendamiseks.

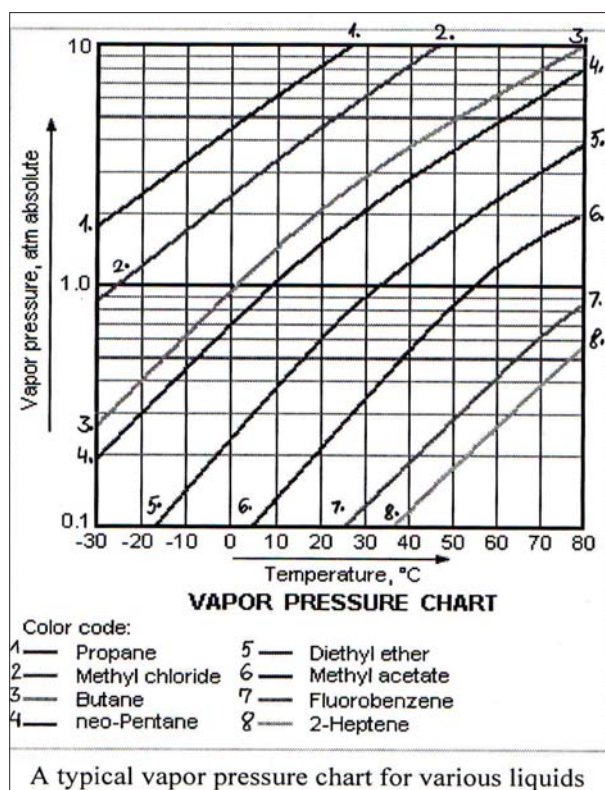
Lahusti polaarsuse määrab tema dielektrilise läbitavuse ϵ arvväärus.

Mittepolaarsete lahustite ($\epsilon < 15$) hulka kuuluvad süsivesinikud, nende halogeenderivaadid; polaarsete lahustite ($\epsilon > 15$) hulka vesi, atsetoon, dimetüülformamiid jt.

Enamik orgaanilisi lahusteid on ka tule- ja plahvatusohtlikud. Orgaaniliste lahustite omadusi on toodud tabelis L-12. Arvestada tuleb ka sellega, et individuaalainete kõrval kasutatakse lahustina ka segusid.

Näiteks on kasutusel naftafraktsioonid: petrooleeter ($kt^{\circ} 40-70^{\circ}\text{C}$), ekstraktsioonibensiin ($kt^{\circ} 70-75^{\circ}\text{C}$), lahustibensiin ($kt^{\circ} 80-120^{\circ}\text{C}$) ja lakibensiin ($kt^{\circ} 165-200^{\circ}\text{C}$). Petrooleetrit ja ekstraktsioonibensiini kasutatakse tavaliselt ekstrahheerimisel, lahustibensiini kiireltkuivavate lakkide ja värvide valmistamisel ning lakibensiini emailide ja isolatsioonilakkide valmistamisel.

Joonistel L-1 ja tabelis L-12 C on andmed mitmete ainete aururõhkude kohta, kusjuures on näha ka aururõhu olenevus temperatuurist. Tabelis L-12D on toodud aururõhu ühikute omavahelised seosed.



Joonis L-1 Mõnede orgaaniliste ainete aururõhu sõltuvused temperatuurist

Tabel L-12 A Orgaaniliste lahustite põhiomadused

| Lahusti | Kt, °C | ε, 25°C | Aururõhk, 25°C, Tr* | Leekpunkt, °C |
|---------------------|--------|---------|---------------------|---------------|
| Heksaan | 68,8 | 1,9 | 121,2 | -25,7 |
| Tsükloheksaan | 80,7 | 2,0 | 76,9 | -17,2 |
| Benseen | 80,1 | 2,3 | 74,8 | -16 |
| Tolueen | 110,6 | 2,4 | 22,3 | 4,4 |
| Metüleenkloriid | 39,9 | 8,9 | 349 | - |
| Kloroform | 61,2 | 4,7 | 160 | - |
| Süsiniktetrakloriid | 76,6 | 2,2 | 90,7 | - |
| Klorobenseen | 131,7 | 5,6 | 8,7 | 29,4 |
| Metanool | 64,5 | 32,6 | 95,7 | 15,6 |
| Etanool | 78,3 | 24,3 | 44,0 | 12,2 |
| 1-propanool | 97,2 | 20,1 | 14,5 | 15 |
| Dietüüleeter | 34,6 | 4,2 | 442,4 | -40 |
| Dioksaan | 101,3 | 2,2 | 27 | 5 |
| Tetrahüdrofuraan | 65,6 | 7,4 | 131,5 | - |
| Etüülatsetaat | 77,1 | 6,0 | 74,0 | -2,2 |
| Metüülsellosolv | 124,4 | 2,1 | 8 | 42,8 |
| Atsetoon | 56,2 | 2,7 | 181,7 | -17,8 |
| Tsükloheksanoon | 155,6 | 2,9 | 8,5 | 33,9 |
| Nitrometaan | 101,2 | 38,6 | 27,8 | 44,4 |
| Äädikhape | 117,2 | 6,2 | 11,8 | 41,7 |
| Dimetüülformamiid | 153,2 | 36,7 | 0,37 | 67 |
| Süsinikdisulfiid | 46,3 | 2,6 | 297,5 | -30 |
| Püridiin | 115,6 | 18,3 | 15,4 | 23,3 |

Tr (torr) = 1 mmHg sammast = 133,32 Pa.

Tabel 12 B Mõnede ainete aururõhud 20 °C juures

| Aine | Aururõhk, mmHg |
|---|-------------------|
| Elavhõbe, Hg | 0,0013 |
| Vesi, H ₂ O | 17,36 |
| Kloroform, CHCl ₃ | 160,5 |
| Väävelsüsinik, CS ₂ | 198,5 |
| Dietüüleeter, (C ₂ H ₅) ₂ O | 442,4 |
| Väavlishape, H ₂ SO ₃ | 2 162 (3,24 atm) |
| Kloor, Cl ₂ ved | 5 798 (7,63 atm) |
| Ammoniaak, NH ₃ ved | 6 384 (8,4 atm) |
| Süsihappegaas, CO ₂ ved | 44 688 (58,8 atm) |

Tabel L-12 C Ainete aururõhud (kPa) erinevatel temperatuuridel (°C)

| Fluid Name | Temperature deg. C | Viscosity Centistokes | Density kg / litre | Vapour Pressure kPa. |
|------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|
| Acetaldehyde | 20 | 0.295 | 0.788 | 105 |
| Acetaldehyde | 30 | 0.275 | 0.748 | 148 |
| Acetic acid | 20 | 1.232 | 1.048 | 3.3 |
| Acetic acid anhydride | 20 | 0.88 | 1.084 | 1.3 |
| Acetone | 20 | 0.41 | 0.79 | 30 |
| Allyl alcohol | 20 | 1.603 | 0.852 | 2.4 |
| Allyl alcohol | 30 | 1.36 | 0.848 | 4.3 |
| Allyl alcohol | 40 | 1.067 | 0.844 | 7.4 |
| Allyl chloride | 20 | 0.354 | 0.94 | 30 |
| Aluminium chloride [5% sol] | 20 | 3.54 | 1.03 | 2.4 |
| Aluminium nitrate [10% sol] | 20 | 4.54 | 1.051 | 2.4 |
| Aluminium sulphate [10% sol] | 20 | 1.34 | 1.115 | 2.4 |
| Amyl acetate | 20 | 4.34 | 0.885 | 1.3 |
| Aniline | 10 | 6.4 | 1.03 | 0.5 |
| Aniline | 20 | 4.37 | 1.021 | 0.5 |
| Beer | 20 | 1.8 | 0.996 | 2.4 |
| Benzene | 20 | 0.744 | 0.879 | 14 |
| Benzene | 30 | 0.65 | 0.868 | 20.7 |
| Benzene | 40 | 0.58 | 0.858 | 30 |
| Benzene | 50 | 0.54 | 0.847 | 42.5 |
| Benzene | 60 | 0.51 | 0.836 | 60 |
| Benzyl alcohol | 20 | 5.52 | 1.045 | 0.5 |
| Bromine | 20 | 0.34 | 3.12 | 48 |
| Butyl acetate | 20 | 0.832 | 0.885 | 3.3 |
| Butyl alcohol | 20 | 3.64 | 0.81 | 5.4 |
| Butyl alcohol | 30 | 2.85 | 0.803 | 8.7 |
| Butyric acid n | 0 | 2.35 | 0.977 | 0.5 |
| Butyric acid n | 10 | 1.93 | 0.967 | 0.5 |
| Butyric acid n | 20 | 1.61 | 0.957 | 0.5 |

JÄTKUB ➔

| | | | | |
|-------------------------------|----|-------|-------|------|
| Calcium chloride [25% sol] | 20 | 3.9 | 1.227 | 2.4 |
| Calcium chloride [5% sol] | 20 | 1.161 | 1.037 | 2.4 |
| Carbolic acid | 20 | 11.3 | 1.078 | 0 |
| Carbolic acid | 30 | 9.7 | 1.069 | 0 |
| Carbolic acid | 40 | 7.95 | 1.059 | 0 |
| Carbolic acid | 50 | 6.15 | 1.05 | 0 |
| Carbon disulphide | 0 | 0.33 | 1.292 | 22 |
| Carbon disulphide | 10 | 0.316 | 1.277 | 33 |
| Carbon disulphide | 20 | 0.298 | 1.262 | 48 |
| Carbon tetrachloride | 20 | 0.612 | 1.595 | 20.7 |
| Carbon tetrachloride | 30 | 0.525 | 1.525 | 30 |
| Castor oil | 20 | 1017 | 0.96 | 0 |
| Castor oil | 30 | 580 | 0.955 | 0 |
| Castor oil | 40 | 315 | 0.95 | 0 |
| Castor oil | 50 | 200 | 0.945 | 0 |
| Castor oil | 60 | 115 | 0.94 | 0 |
| China wood oil | 20 | 308 | 0.933 | 0 |
| China wood oil | 30 | 200 | 0.926 | 0 |
| China wood oil | 40 | 120 | 0.918 | 0 |
| Chloroform | 20 | 0.38 | 1.489 | 30 |
| Chloroform | 30 | 0.38 | 1.471 | 43 |
| Chloroform | 40 | 0.37 | 1.452 | 62 |
| Chloroform | 50 | 0.36 | 1.434 | 87 |
| Chloroform | 60 | 0.35 | 1.415 | 120 |
| Cotton seed oil | 20 | 76 | 0.926 | 0 |
| Cotton seed oil | 30 | 50 | 0.921 | 0 |
| Cotton seed oil | 40 | 35 | 0.916 | 0 |
| Cyclohexanol | 20 | 71 | 0.952 | 0.5 |
| Cyclohexanone | 20 | 4.9 | 0.952 | 0.5 |
| Cylinder oil | 20 | 50000 | 0.94 | 0 |
| Dioxan | 20 | 2 | 1.03 | 0 |
| Ethyl acetate | 20 | 0.51 | 0.905 | 14 |
| Ethyl alcohol | 20 | 1.51 | 0.772 | 9 |
| Ethyl alcohol | 30 | 1.32 | 0.754 | 14 |
| Ethyl alcohol | 40 | 1.16 | 0.737 | 20.7 |
| Ethyl glycol | 20 | 2.3 | 0.93 | 0.5 |
| Ethylene glycol | 20 | 18 | 1.112 | 0.5 |
| Ethylene glycol | 30 | 16.5 | 1.104 | 0.5 |
| Formic acid | 20 | 1.5 | 1.22 | 5.4 |

JÄTKUB ➔

| | | | | |
|---------------------------|----|-------|-------|------|
| Formic acid | 30 | 1.38 | 1.208 | 8.7 |
| Fuel oil (El) Extra light | 20 | 6 | 0.85 | 0 |
| Fuel oil (l) light | 20 | 16.5 | 0.91 | 0 |
| Fuel oil (m) medium | 20 | 520 | 0.99 | 0 |
| Fuel oil (s) heavy | 20 | 8000 | 0.99 | 0 |
| Furfurol | 20 | 1.45 | 1.16 | 0.5 |
| Furfurol | 30 | 1.25 | 1.149 | 1.5 |
| Gear oil | 20 | 3000 | 0.905 | 0 |
| Glycerine | 20 | 1183 | 1.261 | 0 |
| Heptane | 0 | 0.74 | 0.702 | .02 |
| Heptane | 10 | 0.66 | 0.692 | .03 |
| Heptane | 20 | 0.6 | 0.682 | .05 |
| Heptane | 30 | 0.55 | 0.671 | .08 |
| Heptane | 40 | 0.51 | 0.661 | 0.1 |
| Hexane | 0 | 0.62 | 0.678 | .02 |
| Hexane | 10 | 0.57 | 0.668 | .03 |
| Hexane | 20 | 0.51 | 0.658 | .05 |
| Hexane | 30 | 0.45 | 0.649 | .08 |
| Hexane | 40 | 0.4 | 0.639 | 0.1 |
| Kerosine | 20 | 2.4 | 0.804 | 0.5 |
| Kerosine | 30 | 1.85 | 0.78 | 0.5 |
| Linseed oil | 20 | 47 | 0.92 | 0 |
| Machine oil - light | 20 | 47 | 0.9 | 0 |
| Machine oil - medium | 20 | 850 | 0.94 | 0 |
| Mercury | 20 | 0.119 | 13.57 | 0 |
| Methyl acetate | 20 | 0.44 | 0.959 | 48 |
| Methyl acetate | 30 | 0.39 | 0.937 | 68 |
| Methyl acetate | 40 | 0.35 | 0.916 | 95 |
| Methyl alcohol | 0 | 1.04 | 0.81 | 13.4 |
| Methyl alcohol | 10 | 0.855 | 0.801 | 20 |
| Methyl alcohol | 20 | 0.745 | 0.792 | 30 |
| Methyl glycol | 20 | 1.6 | 0.975 | 0 |
| Methylene chloride | 20 | 0.9 | 1.326 | 72 |
| Milk | 20 | 1.13 | 1.035 | 2.4 |
| Nitro benzine | 20 | 1.67 | 1.203 | 0.5 |
| Nonane | 0 | 1.35 | 0.733 | 0.5 |
| Nonane | 10 | 1.15 | 0.725 | 0.5 |
| Nonane | 20 | 1 | 0.717 | 0.5 |
| Nonane | 30 | 0.89 | 0.709 | 1.5 |
| Nonane | 40 | 0.79 | 0.701 | 2.4 |

JÄTKUB ➔

| | | | | |
|------------------------------|-----|-------|-------|-------|
| Octane | 0 | 1.05 | 0.719 | 0.5 |
| Octane | 10 | 0.935 | 0.711 | 0.5 |
| Octane | 20 | 0.805 | 0.702 | 0.5 |
| Octane | 30 | 0.72 | 0.694 | 1.5 |
| Octane | 40 | 0.64 | 0.685 | 2.4 |
| Oil SAE 10W - 30 | 20 | 130 | 0.875 | 0 |
| Oil SAE 10W | 20 | 115 | 0.87 | 0 |
| Oil SAE 20W - 20 | 20 | 200 | 0.885 | 0 |
| Oil SAE 30 | 20 | 350 | 0.89 | 0 |
| Oil SAE 40 | 20 | 900 | 0.9 | 0 |
| Oil SAE 50 | 20 | 950 | 0.902 | 0 |
| Olive oil | 20 | 91.5 | 0.91 | 0 |
| Paraffin oil | 20 | 2.4 | 0.804 | 0.5 |
| Paraffin oil | 30 | 1.85 | 0.78 | 0.5 |
| Pentane | 0 | 0.44 | 0.646 | 32 |
| Pentane | 10 | 0.39 | 0.636 | 50 |
| Pentane | 20 | 0.36 | 0.626 | 72 |
| Pentane | 30 | 0.34 | 0.616 | 101 |
| Phenol | 20 | 11.3 | 1.078 | 0.5 |
| Phenol | 30 | 9.7 | 1.069 | 0.5 |
| Phenol | 40 | 7.95 | 1.059 | 1 |
| Phenol | 50 | 6.15 | 1.05 | 1.6 |
| Propanol | 20 | 2.8 | 0.804 | 2.4 |
| Propanol | 30 | 2.2 | 0.795 | 4.3 |
| Propanol | 40 | 1.7 | 0.786 | 7.4 |
| Propanol | 50 | 1.4 | 0.777 | 12.3 |
| Propionic acid | 20 | 1.13 | 0.99 | 0.5 |
| Propylene glycol | 20 | 54 | 1.038 | 0 |
| Rapeseed oil | 20 | 178 | 0.92 | 0 |
| Sea water | 0 | 1.774 | 1.028 | 0.6 |
| Sea water | 10 | 1.346 | 1.028 | 1.3 |
| Sea water | 100 | 0.229 | 0.984 | 101.3 |
| Sea water | 20 | 1.044 | 1.025 | 2.4 |
| Sea water | 30 | 0.822 | 1.023 | 4.3 |
| Sea water | 40 | 0.659 | 1.019 | 7.4 |
| Sea water | 50 | 0.536 | 1.015 | 12.3 |
| Sea water | 60 | 0.442 | 1.01 | 19.9 |
| Sea water | 70 | 0.369 | 1.004 | 31.2 |
| Sea water | 80 | 0.311 | 0.998 | 47.4 |
| Sea water | 90 | 0.265 | 0.991 | 70.1 |
| Sodium chloride [25% sol] | 20 | 2.4 | 1.19 | 2.4 |
| Sodium hydroxide | | | | |

JÄTKUB ➔

| | | | | |
|-------------------------------|-----|-------|-------|-------|
| [20% sol] | 20 | 4 | 1.226 | 2.4 |
| Sodium hydroxide [30% sol] | 20 | 10 | 1.33 | 2.4 |
| Soya bean oil | 20 | 75 | 0.926 | 0 |
| Styrene | 20 | 0.9 | 0.926 | 0.5 |
| Sulphuric acid | 20 | 14.6 | 1.839 | 2.4 |
| Tetrachloroethane | 20 | 1.1 | 1.593 | 1.3 |
| Tetrachloroethylene | 20 | 0.95 | 1.621 | 3.3 |
| Toluene | 20 | 0.68 | 0.867 | 5.4 |
| Toluene | 30 | 0.61 | 0.858 | 8.7 |
| Toluene | 40 | 0.55 | 0.849 | 13 |
| Toluene | 50 | 0.5 | 0.84 | 19.5 |
| Toluene | 60 | 0.46 | 0.831 | 28 |
| Transformer oil | 20 | 30 | 0.95 | 0 |
| Trichloroethylene | 20 | 0.96 | 1.463 | 14 |
| Water | 0 | 1.788 | 1 | 0.6 |
| Water | 10 | 1.307 | 1 | 1.3 |
| Water | 100 | 0.295 | 0.958 | 101.3 |
| Water | 20 | 1.002 | 0.998 | 2.4 |
| Water | 30 | 0.802 | 0.996 | 4.3 |
| Water | 40 | 0.662 | 0.992 | 7.4 |
| Water | 50 | 0.555 | 0.988 | 12.3 |
| Water | 60 | 0.475 | 0.983 | 19.9 |
| Water | 70 | 0.414 | 0.978 | 31.2 |
| Water | 80 | 0.365 | 0.972 | 47.4 |
| Water | 90 | 0.327 | 0.965 | 70.1 |
| Xylene-o | 20 | 0.93 | 0.864 | 0 |
| Xylene-o | 30 | 0.83 | 0.855 | 0 |
| Xylene-o | 40 | 0.74 | 0.847 | 0 |

Tabel L-12 D Aururõhu ühikute vahelised seosed

Pressure Units

| | pascal (Pa) | bar (bar) | technical atmosphere (at) | atmosphere (atm) | torr (Torr) | pound-force per square inch (psi) |
|---------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--|--|
| 1 Pa | $\equiv 1 \text{ N/m}^2$ | 10^{-5} | 1.0197×10^{-5} | 9.8692×10^{-6} | 7.5006×10^{-3} | 145.04×10^{-6} |
| 1 bar | 100,000 | $\equiv 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ | 1.0197 | 0.98692 | 750.06 | 14.5037744 |
| 1 at | 98,066.5 | 0.980665 | $\equiv 1 \text{ kgf/cm}^2$ | 0.96784 | 735.56 | 14.223 |
| 1 atm | 101,325 | 1.01325 | 1.0332 | $\equiv 1 \text{ atm}$ | 760 | 14.696 |
| 1 torr | 133.322 | 1.3332×10^{-3} | 1.3595×10^{-3} | 1.3158×10^{-3} | $\equiv 1 \text{ Torr};$ $\approx 1 \text{ mmHg}$ | 19.337×10^{-3} |
| 1 psi | 6,894.76 | 68.948×10^{-3} | 70.307×10^{-3} | 68.046×10^{-3} | 51.715 | $\equiv 1 \text{ lbf/in}^2$ |

Example reading: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 10^{-5} \text{ bar} = 10.197 \times 10^{-6} \text{ at} = 9.8692 \times 10^{-6} \text{ atm}$, etc.

Tabel L-13 Mõnede küllastatud alkoholide isesüttimistemperatuurid (K) olenevalt süsinikahela keskmisest pikkusest

| I _{cp} | T _{ist} | I _{cp} | T _{ist} | I _{cp} | T _{ist} | I _{cp} | T _{ist} |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| 2,0 | 737 | 4,4 | 610 | 6,8 | 545 | 9,2 | 518 |
| 2,1 | 736 | 4,5 | 606 | 6,9 | 543 | 9,3 | 517 |
| 2,2 | 734 | 4,6 | 602 | 7,0 | 542 | 9,4 | 516 |
| 2,3 | 732 | 4,7 | 599 | 7,1 | 540 | 9,5 | 516 |
| 2,4 | 730 | 4,8 | 595 | 7,2 | 539 | 9,6 | 515 |
| 2,5 | 728 | 4,9 | 592 | 7,3 | 537 | 9,7 | 514 |
| 2,6 | 725 | 5,0 | 588 | 7,4 | 536 | 9,8 | 513 |
| 2,7 | 721 | 5,1 | 585 | 7,5 | 535 | 9,9 | 513 |
| 2,8 | 716 | 5,2 | 582 | 7,6 | 534 | 10,0 | 512 |
| 2,9 | 711 | 5,3 | 579 | 7,7 | 533 | 10,5 | 509 |
| 3,0 | 706 | 5,4 | 577 | 7,8 | 531 | 11,0 | 507 |
| 3,1 | 696 | 5,5 | 574 | 7,9 | 530 | 11,5 | 506 |
| 3,2 | 693 | 5,6 | 572 | 8,0 | 529 | 12,0 | 505 |
| 3,3 | 686 | 5,7 | 569 | 8,1 | 528 | 12,5 | 505 |
| 3,4 | 678 | 5,8 | 567 | 8,2 | 527 | 13,0 | 504 |
| 3,5 | 669 | 5,9 | 564 | 8,3 | 526 | 13,5 | 504 |
| 3,6 | 658 | 6,0 | 562 | 8,4 | 525 | 14,0 | 503 |
| 3,7 | 649 | 6,1 | 560 | 8,5 | 524 | 14,5 | 503 |
| 3,8 | 642 | 6,2 | 557 | 8,6 | 523 | 15,0 | 502 |
| 3,9 | 634 | 6,3 | 555 | 8,7 | 522 | 15,5 | 502 |
| 4,0 | 628 | 6,4 | 553 | 8,8 | 521 | 16,0 | 501 |
| 4,1 | 623 | 6,5 | 551 | 8,9 | 520 | 16,5 | 501 |
| 4,2 | 619 | 6,6 | 549 | 9,0 | 519 | 17,0 | 500 |
| 4,3 | 614 | 6,7 | 547 | 9,1 | 519 | 17,5 | 500 |

Tabel L-14 Tuule tugevus Beaufort`i skaala järgi

| Beaufort`i pallid | Tuule kirjeldus | Tuule kiirus, m/s (km/h) |
|-------------------|-----------------|--------------------------|
| 0 | Tuulevaikus | 0 -0,2 (< 1) |
| 1 | Vaikne | 0,3 -1,5 (1 - 5) |
| 2 | Kerge | 1,6 - 3,3 (6 - 11) |
| 3 | Nõrk | 3,4 - 5,4 (12 - 19) |
| 4 | Möödukas | 5,5 - 7,9 (20 -28) |
| 5 | Värske | 8,0 - 10,7 (29 - 38) |
| 6 | Tugev | 10,8 - 13,8 (39 -49) |
| 7 | Kõva | 13,9 - 17,1 (50 - 61) |
| 8 | Väga kõva | 17,2 - 20,7 (62 - 74) |
| 9 | Torm | 20,8 - 24,4 (75 - 88) |
| 10 | Tugev torm | 24,5 - 28,4 (89 - 102) |
| 11 | Karm torm | 28,5 - 32,6 (103 - 117) |
| 12 | Orkaan | > 32,6 (> 117) |

Tabel L-15 SÜÜTEALLIKATE LIIGID

Standard EN 1127-1 eristab kolmeteist süüteallika liiki :

1. kuumad pinnad;
2. leegid ja kuumad gaasid;
3. mehaaniliselt tekitatud sädemed;
4. elektriseadmed;
5. uitelektri voolud, katoodkorrosioonikaitse;
6. staatiline elekter;
7. välg;
8. elektromagnetväljad sagedusalas 9 kHz kuni 300 GHz;
9. elektromagnetiline kiirgus sagedusalas 300 GHz kuni 3×10^6 GHz või lainepikkusel 1000 μm kuni 0,1 μm (optiline spekter);
10. ioniseeriv kiirgus;
11. ultraheli;
12. adiabaatiline (soojusvahetuseta) kompressioon;
13. keemiline reaktsioon.